SÉRIE VIII. — TOME VIII. N° 2. FÉVRIER 1947.

LE JOURNAL DE PHYSIQUE

ET

LE RADIUM

UNE TECHNIQUE D'ÉTUDE DES RÉACTIONS D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE

Par MM. M. HAÏSSINSKY et B. PULLMAN.

Sommaire. — Le taux d'échange dans une réaction d'échange isotopique pouvant être évalué par la comparaison des activités de deux couches d'épaisseur égale, on montre par l'examen de l'absorption du rayonnement β dans la masse du corps émetteur, qu'il est nettement avantageux d'effectuer les mesures en couche d'épaisseur égale ou supérieure à celle nécessaire pour l'obtention du palier d'activité. Les mesures permettent alors d'avoir directement le taux d'échange sans qu'il soit nécessaire de connaître les quantités en présence.

La méthode de mesure des produits actifs en couche « mince » paraît être la seule employée jusqu'ici dans l'étude des réactions d'échange. Afin de se trouver dans des conditions comparables et d'éliminer au maximum les erreurs de mesures qui pourraient être dues à l'absorption du rayonnement β dans la masse même du corps rayonnant, les auteurs essayent en général d'obtenir un étalement très mince et aussi homogène que possible des produits, ou d'une partie des produits, ayant participé à la réaction. Cette technique nécessite des pesées très précises, et la préparation de deux couches minces, d'épaisseur et de distribution identiques, est souvent très difficile. Lors d'une étude expérimentale sur les réactions d'échange entre PbO_2 ou MnO_2 et des solutions de sels de Pb et Mn nous avons eu de grandes difficultés à opérer par cette méthode et à obtenir des résultats reproductibles. En effet, comme nous le verrons plus loin, lorsqu'on fait des mesures en couche très mince, une faible variation d'épaisseur peut provoquer une grande variation de l'intensité mesurée et l'on risque ainsi d'obtenir des résultats erronés.

Principe général d'évaluation du taux d'échange. — D'une façon générale, le taux d'échange dans une réaction donnée peut être évalué par la comparaison des activités de deux couches d'épaisseur égale, provenant des substances qui ont pris part à la réaction, sans que ces couches soient obligatoirement très minces, à la condition toutefois qu'elles soient constituées par des corps se trouvant dans le même état chimique et physique (même combinaison chimique, même état de pulvérisation, etc.) et que les mesures soient effectuées dans les mêmes conditions géométriques (porteurs de sources de forme définie, position fixe par rapport au compteur ou à la chambre d'ionisation, etc.).

En effet, soient m_1 et m_2 les nombres totaux d'atomes considérés dans les deux corps ayant participés à la réaction, l'activité initiale étant concentrée entièrement dans le corps I, et soient p_1 et p_2 les nombres d'atomes actifs dans les deux corps après échange, nous pouvons définir un coefficient d'échange α tel que

$$\alpha = \frac{\frac{p_2}{m_2}}{\frac{p_1}{m_1}}.$$

Pour un échange complet $\alpha = 1$ et nous avons alors

$$\frac{p_1}{m_1} = \frac{p_2}{m_2}.$$

Pour un échange partiel α est un nombre fractionnaire inférieur à l'unité et le taux d'échange est égal à 100 α (en pour 100).

La quantité $\frac{p}{m}$ représente pour chaque substance l'activité par atome ou l'activité spécifique.

Supposons alors que pour effectuer les mesures du taux d'échange, nous opérions, dans des conditions physicochimiques et géométriques identiques, sur deux couches d'épaisseur égale contenant donc

le même nombre n d'atomes, et soient q_1 et q_2 les activités mesurées de ces deux couches.

On a évidemment

$$q_1 = n\frac{p_1}{m_1} \quad \text{et} \quad q_2 = n\frac{p_2}{m_2}.$$

Le rapport des mesures est donc

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{\frac{p_2}{m_2}}{\frac{p_1}{m_1}} = \alpha$$

et *donne ainsi directement le coefficient d'échange dans les conditions expérimentales réalisées, sans qu'on doive connaître les quantités m_1 et m_2 utilisées pour l'échange.*

Variation de l'activité β en fonction de la masse superficielle du corps actif. — L'examen de l'évolution de l'intensité du rayonnement électronique en fonction de la masse superficielle de la substance rayonnante montre, d'autre part, qu'il est nettement avantageux d'effectuer les mesures du taux d'échange en couches épaisses. La loi exponentielle de l'absorption du rayonnement β permet d'établir la variation de l'intensité de ce rayonnement au sein même du corps émetteur, dont les différentes couches monomoléculaires jouent à la fois le rôle d'absorbants et d'émetteurs.

Soient, en effet, dans la substance étudiée de constante radioactive λ et de coefficient d'absorption globale μ :

N_0, le nombre d'atomes actifs par couche;
n, le nombre de couches;
x, l'épaisseur totale;
ε, l'épaisseur d'une couche monomoléculaire;

et considérons les mesures effectuées par un compteur ou une chambre d'ionisation pour rayons β situés au-dessus de la substance. L'intensité totale mesurée peut être calculée de la façon suivante : la première couche du fond émet λN_0 rayons par unité de temps qui sont absorbés suivant la loi exponentielle par une épaisseur $(x - \varepsilon)$, l'intensité sortante due à cette couche est donc $I_1 = \lambda N_0 e^{-\mu(x-\varepsilon)}$; la deuxième couche émet de même λN_0 rayons par unité de temps qui sont absorbés suivant la même loi mais par une épaisseur $(x - 2\varepsilon)$, l'intensité sortante due à cette couche est donc $I_2 = \lambda N_0 e^{-\mu(x-2\varepsilon)}$ et d'une manière générale l'intensité due à la $p^{\text{ième}}$ couche est

$$I_p = \lambda N_0 \, e^{-\mu(x-p\varepsilon)}.$$

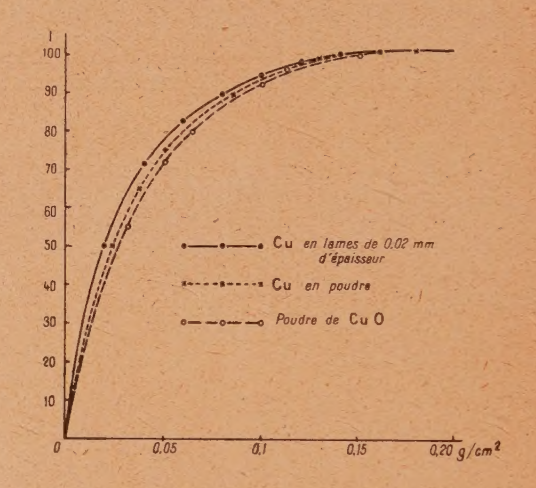
L'intensité totale évaluée par l'appareil de mesure est donc

$$I = \lambda N_0 \sum_{p=1}^{n} e^{-\mu(n-p)\varepsilon} = \lambda N_0 \frac{e^{-\mu n\varepsilon} - 1}{e^{-\mu\varepsilon} - 1} = \lambda N_0 \frac{e^{-\mu x} - 1}{e^{-\mu\varepsilon} - 1}$$

ou

$$I = k(1 - e^{-\mu x}), \qquad \text{avec} \quad k = \frac{\lambda N_0}{1 - e^{-\mu\varepsilon}}.$$

L'intensité part de zéro pour $x = 0$ et tend asymptotiquement vers une valeur limite égale à k pour $x = \infty$. Pratiquement on obtient assez vite pour une certaine valeur de la masse superficielle un palier d'activité. Au delà de cette valeur limite l'augmentation de la masse superficielle n'entraîne plus d'augmentation observable d'activité. On appelle « couche épaisse » une couche d'épaisseur telle que son activité reste constante malgré l'augmentation



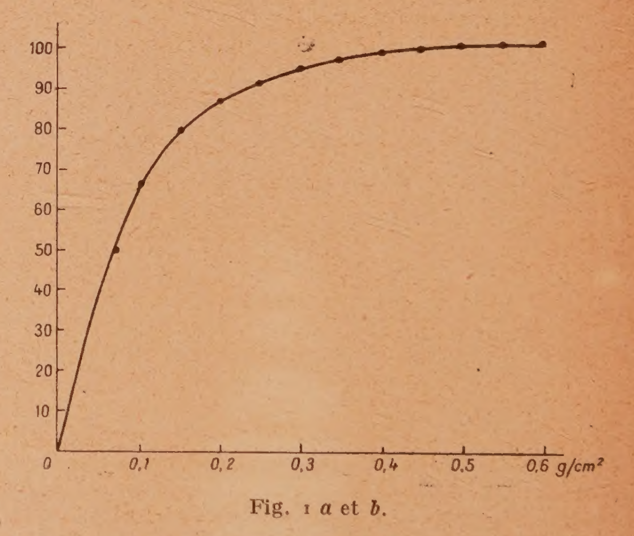


Fig. 1 *a* et *b*.

de la masse superficielle. La figure 1 *a*, déterminée au moyen d'un compteur de Geiger et Müller, montre l'évolution de l'intensité du rayonnement en fonction de la masse superficielle dans l'exemple du Cu de période 12,8 h émettant des électrons d'énergie 0,659 MeV. La figure 1 *b* représente le même phénomène pour le bioxyde de Pb, marqué au moyen du Th B (mesures effectuées avec Th B en équilibre avec ses dérivés à l'aide d'une chambre d'ionisation pour rayons β reliée à un électromètre à quadrants et un quartz piézoélectrique).

Nous avons employé dans le cas du Cu un porteur

rectangulaire en plexiglass, de dimensions intérieures de 0,5 × 0,5 cm, fermé par une feuille mince de cellophane de 0,045 mm d'épaisseur et dans le cas du Pb un porteur cylindrique en laiton de 0,8 cm de diamètre. Dans les deux cas le rayonnement latéral était pratiquement absorbé.

Déjà auparavant Mlle Perey ([1]) a construit, dans un autre but, un certain nombre des courbes du même genre pour divers radioéléments artificiels (Na, I, Cu, Mn, Cl).

Étude des réactions d'échange par la méthode des « couches épaisses ». — Comme nous l'avons démontré plus haut, le taux d'échange pour une réaction donnée est déterminé directement par la mesure, dans les mêmes conditions chimiques et géométriques, des activités de deux couches d'épaisseur égale. Mais il est à remarquer que la *condition d'égalité de masse superficielle n'est une condition nécessaire que tant que la hauteur des couches est inférieure à la limite exigée pour former une « couche épaisse »* dans le sens défini précédemment. Lorsque

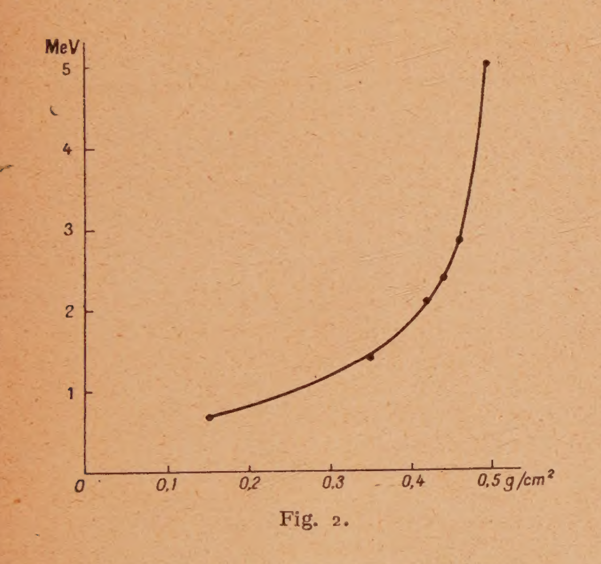


Fig. 2.

l'épaisseur des couches est encore plus grande, nous nous trouvons dans le domaine des activités constantes, et les résultats des mesures traduisent toujours l'activité d'une couche de même épaisseur, quelles que soient les épaisseurs employées. Nous nous trouvons donc là, dans des conditions particulièrement favorables pour l'étude du taux d'échange et dans ce cas nous n'avons plus à tenir compte des poids des corps mesurés. Il suffit de connaître à quelle profondeur du porteur correspond la formation d'une « couche épaisse » et de se tenir constamment au-dessus de cette limite. L'emploi de ce procédé simplifie donc beaucoup la technique de mesures du coefficient d'échange et est particulièrement avantageux lorsqu'on effectue une longue série d'études sur un même élément.

Il résulte des considérations précédentes qu'il est important de connaître pour les différents éléments chimiques les valeurs des masses superficielles nécessaires pour la formation des « couches épaisses ». Les courbes expérimentales de Mlle Perey, signalées plus haut, montrent que l'épaisseur nécessaire pour l'obtention du palier d'activité est essentiellement fonction de l'énergie du rayonnement β du corps étudié. La courbe de la figure 2 construite à l'aide de données de Mlle Perey représente cette relation.

La courbe peut donc servir pour la détermination approchée de la quantité de matière nécessaire pour la réalisation d'une « couche épaisse » pour les différents éléments dont on connaît l'énergie du rayonnement β. C'est ainsi, par exemple, que dans le cas du Th *B* ($E = 2,12$ MeV) employé comme indicateur dans une masse de PbO_2 la valeur du palier d'activité, déduite d'après cette courbe, correspond, à 1 pour 100 près, à celle déterminée par nous expérimentalement (*fig.* 1 *b*). De plus, on voit sur l'exemple des courbes de la figure 1 *a*, construites avec du Cu en lames, du Cu en poudre et du CuO préparé chimiquement (précipitation du $Cu(OH)_2$ par la soude et calcination) que la masse superficielle nécessaire pour l'obtention du palier est sensiblement indépendante de l'état chimique ou physique de l'élément.

Remarquons que si la quantité de la matière dont on dispose est insuffisante pour permettre l'évaluation du taux d'échange en « couche épaisse », il y a néanmoins intérêt à effectuer les mesures comparatives en couche aussi épaisse que possible, car les variations d'intensité du rayonnement observable en fonction de la masse superficielle employée, sont d'autant plus faibles que cette masse est plus grande (voir l'exemple de la figure 1). Dans l'étude des réactions d'échange, les mesures en couche mince seront recommandées dans un seul cas : celui d'échanges entre une électrode et une solution. On mesurera alors directement l'activité qu'on pourra exprimer en nombre de couches monoatomiques ayant participé à l'échange.

Enfin, la connaissance des courbes représentant la variation de l'intensité du rayonnement β en fonction de la masse superficielle employée permet, au besoin, de comparer deux mesures effectuées avec des masses superficielles différentes. Il suffit pour cela de ramener les deux mesures à une même épaisseur, par exemple celle de la « couche épaisse ».

Manuscrit reçu le 10 février 1947.

([1]) *Journal de Physique*, 1945, **1**, p. 28.

ÉCHANGE ISOTOPIQUE DANS LES SYSTÈMES MnO_2/Mn^{++} ET PbO_2/Pb^{++}

Par MM. B. PULLMAN et M. HAÏSSINSKY.

Sommaire. — L'étude de l'échange isotopique dans les systèmes MnO_2/Mn^{++} et PbO_2/Pb^{++} montre que le taux d'échange varie notablement selon le mode de préparation des peroxydes. Les réactions d'échange pourraient donc être un moyen intéressant de discrimination entre des composés quasi identiques mais qui, obtenus par des voies différentes, présentent toutefois certaines différences dans leur état chimique et physique. On précise l'influence du temps et de la température sur le taux d'échange des systèmes examinés.

Dans leurs travaux sur les réactions d'échange entre MnO_2 et les sels manganeux en solution, Libby [1] et Polissar [2] ont trouvé, indépendamment l'un de l'autre, que dans un temps relativement court (2 à 3 mn) il n'y avait pratiquement pas d'échange entre le solide et les ions Mn^{++}.

D'autre part, Hevesy [3] a constaté déjà en 1915, qu'un échange appréciable avait lieu entre PbO_2 et les ions plombeux en solution, résultat confirmé plus tard par Seith [4].

Cette différence de comportement au point de vue de la facilité d'échange isotopique, nous a paru surprenante, car il existe des analogies électrochimiques étroites entre les systèmes MnO_2/Mn^{++} et PbO_2/Pb^{++}. Parmi ces analogies, signalons par exemple, l'existence de potentiels réversibles, la facilité de formation des peroxydes par dépôt anodique, structure ionique des réseaux cristallins, etc. Comme d'autre part, les conditions de préparation des bioxydes et les conditions mêmes de l'échange étaient différentes selon les auteurs, il nous a paru intéressant de reprendre de plus près l'étude de ces deux systèmes et de préciser si cette divergence de comportement était réelle ou si elle tenait plutôt à la différence dans le mode opératoire utilisé par les auteurs précités.

Système MnO_2/Mn^{++}. — Pour étudier ce système, nous avons préparé le bioxyde de manganèse par trois méthodes différentes :

1° Action du permanganate de potassium sur le sulfate manganeux (méthode employée par Polissar);

2° Réduction du permanganate de potassium par l'eau oxygénée (méthode employée par Libby);

3° Calcination du nitrate de manganèse, suivie d'une purification par lavage à NO_3H bouillant et séchage à l'étuve vers 100° pendant 3 h.

Nous préparions par ces trois méthodes une même quantité de MnO_2, égale sensiblement à 200 mg que nous mettions en contact avec une solution de sulfate de manganèse contenant dans 25 cm³ d'eau, le même nombre d'atomes de manganèse qu'en possédait le solide. L'activité initiale était concentrée dans certaines expériences dans la solution et dans d'autres dans le solide (¹). Après avoir effectué l'échange dans des conditions de température et de durée précises, nous séparions les produits et précipitions le sulfate manganeux à l'état de MnO_2 par addition d'une liqueur de permanganate. Les précipités soigneusement lavés furent ensuite séchés à l'étuve vers 100° et pulvérisés à l'état de poudres très fines. Les mesures du taux d'échange étaient alors effectuées à l'aide d'un compteur de Geiger et Müller par la méthode de la « couche épaisse » décrite en détails dans un travail antérieur. Cette technique consiste en principe à employer pour la mesure des activités une quantité de MnO_2, égale ou supérieure à celle nécessaire pour l'obtention d'un palier d'intensité. Son avantage essentiel se trouve dans le fait que, les résultats des mesures sont alors indépendants de l'épaisseur de la couche et que leur rapport fournit directement le taux de l'échange intervenu dans les conditions expérimentales réalisées. Dans le cas présent, une masse superficielle de 0,46 g/cm² correspond à la formation de la « couche épaisse » de MnO_2 pour l'isotope $^{56}_{25}Mn$ (période , 2 h 59 mn), dont l'énergie du rayonnement β est égale à 2,84 MeV.

(¹) Nous avons toujours activé un sel de Mn bivalent que nous transformions ensuite, le cas échéant, en MnO_2, et ceci afin d'éviter un effet Szilard.

Le Tableau suivant résume les principaux résultats obtenus :

Mode de préparation du MnO_2.	Substance initialement active.	Temp.	Durée de contact.	Taux d'échange (%).
$SO_4Mn + MnO_4K$.	Solution	ordin.	3 min	23
	»	»	5 »	29
	»	»	15 »	39
	»	»	30 »	45
	»	»	30 » ★	48
	»	»	3 h	50
	»	60°	30 min	100
	»	100°	30 »	100
	Solide	ordin.	3 »	21
	»	»	30 »	46
	»	100°	30 »	100
$MnO_4K + H_2O_2$...	Solution	ordin.	15 min	15
	»	»	15 » ★	16
	»	100°	15 »	49
Calcination du nitrate de Mn.....	Solution	ordin.	15 »	2
	»	100°	15 »	15
	»	»	1 h	32
	Solide	ordin.	15 min	1
	»	100°	15 »	12

★ Les réactions marquées ★ ont eu lieu en milieu SO_4H_2N.

On peut déduire de ces résultats les conclusions essentielles suivantes :

A. *Le taux d'échange de* MnO_2 *avec les ions* Mn^{++} *varie notablement selon le mode de préparation de* MnO_2. Toutes autres conditions égales, il peut aller, à la température ordinaire, depuis un échange quasi nul jusqu'à un échange très appréciable. Cette variation tient évidemment aux différences de composition chimique et d'état physique existant entre ces divers bioxydes. La plus frappante est la différence entre le bioxyde anhydre obtenu, par voie sèche et les bioxydes préparés par voie humide. Cette différence peut s'expliquer par le fait, mis en évidence par Dubois [5], que ces corps appartiennent à deux systèmes cristallins différents, le MnO_2 obtenu par calcination du nitrate étant un $MnO_2\,\beta$ dont le diagramme aux rayons X est identique à celui de la pyrolusite, tandis que celui préparé par voie humide est un bioxyde très hydraté appelé $MnO_2\,\alpha$, présentant un diagramme X différent de celui du bioxyde naturel. L'examen aux rayons X ne permet pas de distinguer entre les différents bioxydes préparés par voie humide, mais l'on sait que l'analyse chimique signale pour eux des différences de composition, du degré d'hydratation et du pouvoir adsorbant. On voit sur l'exemple des MnO_2 préparés par l'action du MnO_4K sur SO_4Mn et par l'action du MnO_4K sur H_2O_2 que *les réactions d'échange peuvent être un moyen précieux pour déceler les divergences de nature entre des substances de caractéristiques très analogues.*

B. L'examen des facteurs extérieurs, conditionnant le taux d'échange, montre un accroissement de l'échange en fonction de la durée de contact et de la température. On conçoit effectivement que ces deux facteurs doivent faciliter la diffusion au sein du solide et augmenter en conséquence le taux de la substitution isotopique. La courbe de la figure 1 représentant l'accroissement de l'échange en fonction du temps pour MnO_2 préparé par la réaction ($SO_4Mn + MnO_4K$) montre que, après un échange

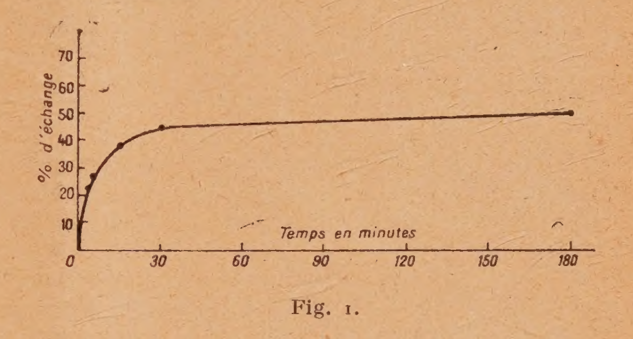


Fig. 1.

assez rapide dans les couches superficielles, la réaction devient ensuite plus lente et est déterminée par le phénomène de la diffusion. L'hydratation partielle du $MnO_2\,\beta$ provenant de la calcination du nitrate est probablement responsable de son échange partiel à température élevée.

Il est à remarquer que les différences constatées dans le taux d'échange des différents bioxydes à température ordinaire se conservent encore qualitativement à 100°.

Système PbO_2/Pb^{++}. — Pour étudier ce système, nous avons préparé le bioxyde de plomb par les méthodes suivantes :

1° Oxydation à l'ébullition du plombite de potassium par une liqueur de permanganate en présence d'un excès de KOH;

2° Oxydation du plombite de potassium par de l'eau oxygénée en présence d'un excès de KOH, suivie des multiples lavages du précipité par l'eau pour éliminer l'excès de KOH et de H_2O_2, ensuite par NO_3H dilué jusqu'à élimination complète de Pb soluble [2].

Nous préparions par ces méthodes une quantité de PbO_2 sensiblement égale à 300 mg que nous

[2] On sait, en effet, qu'il se forme dans ces conditions un plombate de plomb $PbPbO_3$, qui se décompose par NO_3H en PbO_2 et Pb^{++}

mettions en contact avec une solution de nitrate de plomb, contenant dans 25 cm³ de NO_3H normal le même nombre d'atomes de Pb qu'en possédait le solide. Après l'échange, la solution était précipitée à l'état de PbO_2 par la méthode même qui a servi pour la préparation du PbO_2 ayant pris part à la réaction. Les précipités furent alors séchés et pulvérisés à l'état de poudre très fine. Comme indicateur radioactif nous employons le Th*B* de période 10,6 h.

Les mesures du taux d'échange étaient effectuées à l'aide d'une chambre d'ionisation pour rayons β, reliée à un électromètre à quadrants et un quartz piézoélectrique, et elles étaient toujours faites environ 7 h après la fin de la réaction afin d'avoir Th*B* en équilibre avec ses descendants radioactifs dans les deux échantillons. La technique employée dans ces mesures était également celle de la « couche épaisse ». Une courbe étalon représentant la variation de l'intensité du rayonnement β du Th*B* en équilibre radioactif (énergie, 2,2 MeV) avec la masse de PbO_2 a permis d'établir la grandeur de la masse superficielle nécessaire pour l'obtention du palier d'activité. Ce palier est, à 1 pour 100 près, de 0,4 g/cm² et à 0,05 pour 100 près, de 0,6 g/cm².

L'examen du tableau montre qu'on peut en déduire les conclusions analogues à celles qu'impose l'étude du système MnO_2/Mn^{++}. Les peroxydes obtenus par voies différentes présentent des différences au point de vue du taux de l'échange auquel ils donnent lieu dans des conditions identiques. La température produit ici également une augmentation rapide du coefficient d'échange.

Le Tableau suivant résume les résultats obtenus :

Mode de préparation de PbO_2.	Substance initialement active.	Temp.	Durée de contact.	Taux d'échange (%).
Plombite + permanganate.	Solution	ordin.	15 min	15
	Solide	»	»	»
Plombite + H_2O_2.	Solution	100°	30 min	> 50 (³)
	Solide	ordin.	15 »	~7

Conclusions. — On voit donc que la différence signalée au début de cet article entre le comportement des systèmes MnO_2/Mn^{++} et PbO_2/Pb^{++} dans les réactions d'échange est plutôt apparente que réelle. Dans les deux systèmes, le coefficient d'échange présente des variations notables, selon le mode de préparation du peroxyde. On peut admettre que dans les deux cas l'échange se produit rapidement dans les couches superficielles et est ensuite déterminé par la vitesse de diffusion à l'intérieur du solide.

Ce travail, ainsi que celui qui le précède, ont été effectués à l'Institut du Radium de Paris. Nous remercions Mme I. Joliot-Curie, Directeur du Laboratoire, de nous avoir accordé toutes les facilités nécessaires pour mener à bien ces études.

(³) La reproductibilité des résultats obtenus avec PbO_2 préparé par l'action de H_2O_2 sur le plombite n'est pas très bonne

BIBLIOGRAPHIE.

[1] *J. A. C. S.*, 1940, **62**, p. 1930.
[2] *J. A. C. S.*, 1936, **58**, p. 1372.
[3] *Physik. Z.*, 1915, **16**, p. 52.
[4] *Z. f. Elektroch.*, 1928, **34**, p. 362.
[5] *Thèse*, Paris, 1935 (Presses Modernes).

PORTÉE DANS L'ALUMINIUM DES RADIOÉLÉMENTS Zr 17 h, Te 77 h, Mo 67 h PROJETÉS LORS DE LA FISSION DE L'URANIUM

Par M. Francis SUZOR.

Laboratoire de Chimie nucléaire du Collège de France.

Sommaire. — On appelle portée la distance entre le point de départ et le point d'arrivée du fragment de fission. Rappel de la méthode due à M. Joliot. Dispositif expérimental et séparation chimique. La couche d'urane employée étant de 0,30 mg : cm², on trouve comme portée moyenne 3,78 mg : cm² d'aluminium et comme portée extrême 4,50 mg : cm² d'Al pour le ${}^{97}_{40}$Zr-17 h 3,11 mg : cm² d'Al (portée moyenne) et 3,85 mg : cm² d'Al (portée extrême) pour le $({}^{132}_{52})$Te-77 h 3,78 mg : cm² d'Al (portée moyenne) et 4,40 mg : cm² d'Al (portée extrême) pour le ${}^{99}_{42}$Mo-67 h. Ceci nous donne en tenant compte de l'épaisseur de la couche d'urane, comme portée moyenne exprimée en équivalent d'air normal : 25,9 mm $\pm$ 0,4 pour le ${}^{97}_{40}$Zr-17 h et le ${}^{99}_{42}$Mo 67 h et 21,4 mm $\pm$ 0,4 pour le $({}^{132}_{52})$Te-77 h. Discussion sur la fluctuation de portée qui est plus considérable que ce que l'on pouvait prévoir. La méthode permet également d'obtenir le rapport des nombres d'atomes formés pour deux fragments donnés; on a trouvé Zr 17 h : Te 77 h = 1,5 à 20 pour 100 près et Zr 17 h : Mo 67 h = 1,3 à 20 pour 100 près (irradiation aux neutrons en majorité thermiques).

Méthode. — Pour obtenir la portée dans l'aluminium d'un fragment de fission donné, nous avons employé la méthode indiquée par M. F. Joliot [1] dans un précédent article.

Rappelons-la brièvement : sur une couche très mince d'urane (0,3 mg : cm²) déposée électrolytiquement (¹) sur une plaque de cuivre, on dispose des feuilles minces d'aluminium; on irradie aux neutrons lents; les noyaux d'uranium après capture d'un neutron explosent et l'un des morceaux ainsi obtenus traverse une certaine épaisseur d'aluminium et vient s'arrêter dans l'une des feuilles minces d'aluminium. Ce fragment étant radioactif, nous dissoudrons les différentes feuilles minces d'aluminium et nous isolerons, dans chaque feuille à l'aide d'un entraîneur et d'une précipitation chimique sélective, les atomes radioactifs d'une même espèce déterminée.

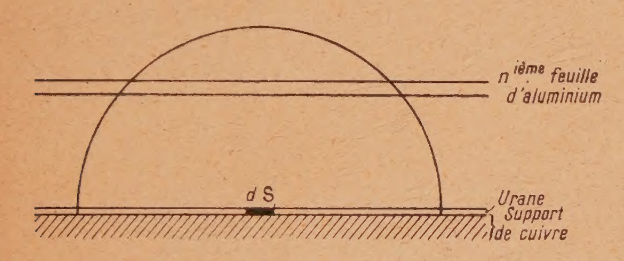


Fig. 1.

Les fragments venant d'un élément d*S* de la couche d'urane s'arrêtent dans l'aluminium sur une demi-sphère de rayon *R* et la $n^{ième}$ feuille en reçoit une quantité proportionnelle à son épaisseur, quelle que soit sa distance à la couche d'urane, à la condition que la feuille coupe la demi-sphère sur laquelle s'arrêtent les produits de fission. Nous construirons donc la courbe activité par unité d'épaisseur de feuille ramenée au temps zéro (ordonnée) et épaisseur d'aluminium traversée (abscisse).

Cette courbe nous indiquera la portée et aussi les fluctuations de portée.

Dispositif expérimental. — La surface d'urane employée est de 74 cm² et son épaisseur a été mesurée par une chambre d'ionisation donnant une valeur absolue du courant d'ionisation du aux α dans l'angle 2π. Pour obtenir plus d'intensité, on a répété l'empilement des feuilles d'aluminium sur 14 couches minces d'urane de 74 cm²; le tout disposé dans une presse ne dépassait pas une épaisseur de 2 cm. Bien entendu, pour chacun des 14 empilements, les feuilles d'aluminium de même numéro correspondaient très exactement à la même distance de la couche d'urane. La masse superficielle moyenne des 14 couches minces d'urane représentant une surface de 10 dm² est de 0,30 mg : cm². Nous avons employé deux sortes de feuilles d'aluminium, des feuilles de plus de 0,50 mg : cm² qui servaient au remplissage et d'où l'on ne tirait pas les produits de fission et des feuilles de 0,12 mg : cm² environ que l'on dissolvait et d'où l'on tirait les produits de fission.

Comme exemple, voici le schéma d'une des expé-

(¹) On fait l'électrolyse dans la solution suivante :

Alcool 95°	430 cm³
CH_3CO_2H normal	90 »
NH_3 normal	80 »
Nitrate d'urane	1 g

On emploie une anode en platine et une cathode en cuivre préalablement dépolie par attaque à l'acide nitrique. Température, 65°; intensité du courant, 0,70 A; durée de l'électrolyse, 10 mn; on a un dépôt de U_3O_8 de 0,30 mg : cm² (diplôme Nataf, 1943).

riences réalisées : les feuilles épaisses 1, 3 et 5 n'étaient pas traitées chimiquement et servaient seulement au remplissage. Chacune des feuilles minces dont on tire un radioélément donné joue le même rôle que la chambre d'ionisation de faible épaisseur dans la construction d'une courbe de Bragg. Pour cette chambre d'ionisation, on peut faire une correction d'épaisseur; dans notre cas, cette correction est absolument négligeable (ne pas confondre avec le fait que l'on ramène l'activité de la feuille à l'épaisseur unité).

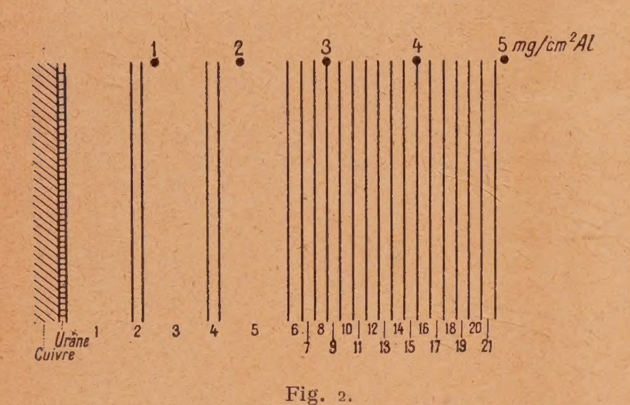


Fig. 2.

Pour l'irradiation, nous avons employé le cyclotron du Collège de France, donnant des deutérons de 6,7 MeV (10 μA) qui bombardent une cible de glucinium. La presse est disposée à l'intérieur d'une enceinte fermée de paraffine et est séparée de la cible de glucinium par environ 2 cm de paraffine; pour chaque expérience, l'irradiation durait deux à trois jours (100 à 200 μAh).

Traitement chimique. — Pour obtenir le zirconium et le tellure on dissolvait les feuilles d'aluminium dans de l'acide chlorhydrique contenant, préalablement dissous comme entraîneur, de l'oxychlorure de zirconium et du tellurate de sodium; l'addition de phosphate de sodium précipitait le zirconium à l'état de phosphate qu'on filtrait, et ensuite le tellure était précipité par réduction par de l'hypophosphite de sodium en milieu chlorhydrique concentré. Les précipités étaient très soigneusement lavés pour enlever les traces de sodium radioactif venant de l'aluminium irradié, et le contrôle des lavages était obtenu par la non-activité des précipités venant des feuilles situées au delà du parcours. Pour obtenir le zirconium et le molybdène, on dissolvait les feuilles d'aluminium dans de l'acide nitrique contenant, préalablement dissous comme entraîneur de l'oxychlorure de zirconium et du molybdate d'ammonium; l'addition du phosphate de sodium précipitait le zirconium qu'on filtrait et ensuite on ajoutait une solution concentrée de nitrate d'ammonium qui, par ébullition, permettait la précipitation du phosphomolybdate d'ammonium; les précipités étaient soigneusement lavés. Toutes les opérations étaient répétées rigoureusement dans les mêmes conditions pour toutes les feuilles d'aluminium. Il n'est, en effet, pas nécessaire que les séparations chimiques soient complètes; elles doivent seulement être faites dans les conditions les plus proches possibles. L'activité des précipités séchés à l'étuve était ensuite mesurée au compteur.

Discussion des résultats. — L'expérience a été faite plusieurs fois. Dans chaque cas, on a normalisé les résultats en ramenant la valeur moyenne du palier à la valeur 100, et pour chacun des trois radioéléments on a porté tous les résultats des diverses expériences sur une même figure.

Dans chaque expérience, les activités sont naturellement ramenées à une même origine des temps. Pour le zirconium de période 17 h on avait une activité de 100 à 500 impulsions au compteur par minute, suivie pendant plusieurs périodes jusqu'à ce que cette activité soit tombée à 5 ou 10 impulsions par minute. Pour le tellure de période 77 h et le molybdène de période 67 h on avait des activités de 50 à 100 impulsions par minute, suivies pendant 2 périodes environ. Dans le cas du tellure on ne faisait la précipitation que 24 h après la fin de l'irradiation pour éviter la présence de l'iode de période 22 h venant du tellure de période 1 h, moyennant quoi on avait pratiquement que du tellure de période 77 h. La pureté de la période 77 h du tellure a été vérifiée une fois avec 500 impulsions par minute sur 6 périodes et celle de la période 67 h du molybdène a été vérifiée avec 500 impulsions par minute sur 4 périodes.

Portée du $^{97}_{40}$Zr de période 17 h. — L'examen de la courbe (*fig.* 3) donne, comme portée moyenne, 3,78 mg : cm² d'aluminium et, comme portée extrême, 4,50 mg : cm² d'aluminium. Employons la théorie faite par Bohr [2] pour transformer ces valeurs en équivalent d'air. En première approximation, la loi de passage de l'aluminium à l'air est la même que pour les α, ce qui nous donne comme portée moyenne dans l'air 24,9 mm, sachant que 1 mm d'air correspond pour les α à 0,152 mg : cm² d'aluminium.

Pour tenir compte des chocs nucléaires qui ont lieu surtout à la fin du parcours, nous emploierons la formule due à Bohr :

$$\frac{R_0}{R} = 0{,}07 \frac{M_2}{m} Z_1^{-\frac{4}{3}} Z_2^{-\frac{3}{2}} \frac{V_0}{V_i},$$

où R_0 est la partie finale du parcours commençant lorsque la vitesse est

$$V_0 = \frac{2\pi e^2}{h} = 2{,}19.10^8 \text{ cm : s.}$$

V_i est la vitesse initiale du fragment égale ici

à $13{,}4 \cdot 10^8$ cm : s calculée en admettant une énergie cinétique totale de 150 MeV [3]; m est la masse de l'électron; M_2 est la masse du noyau du corps ralentisseur, Z_1 et Z_2 les numéros atomiques des noyaux du fragment et du corps ralentisseur.

Nous trouvons, dans l'aluminium, $R_0 = 2{,}1$ mm et dans l'air, $R_0 = 2{,}7$ mm, ce qui montre qu'il faut ajouter 0,6 mm aux 24,9 mm trouvés précédemment. De plus, la couche d'urane de 0,30 mg : cm² étant équivalente à 0,8 mm d'air, il faut encore ajouter

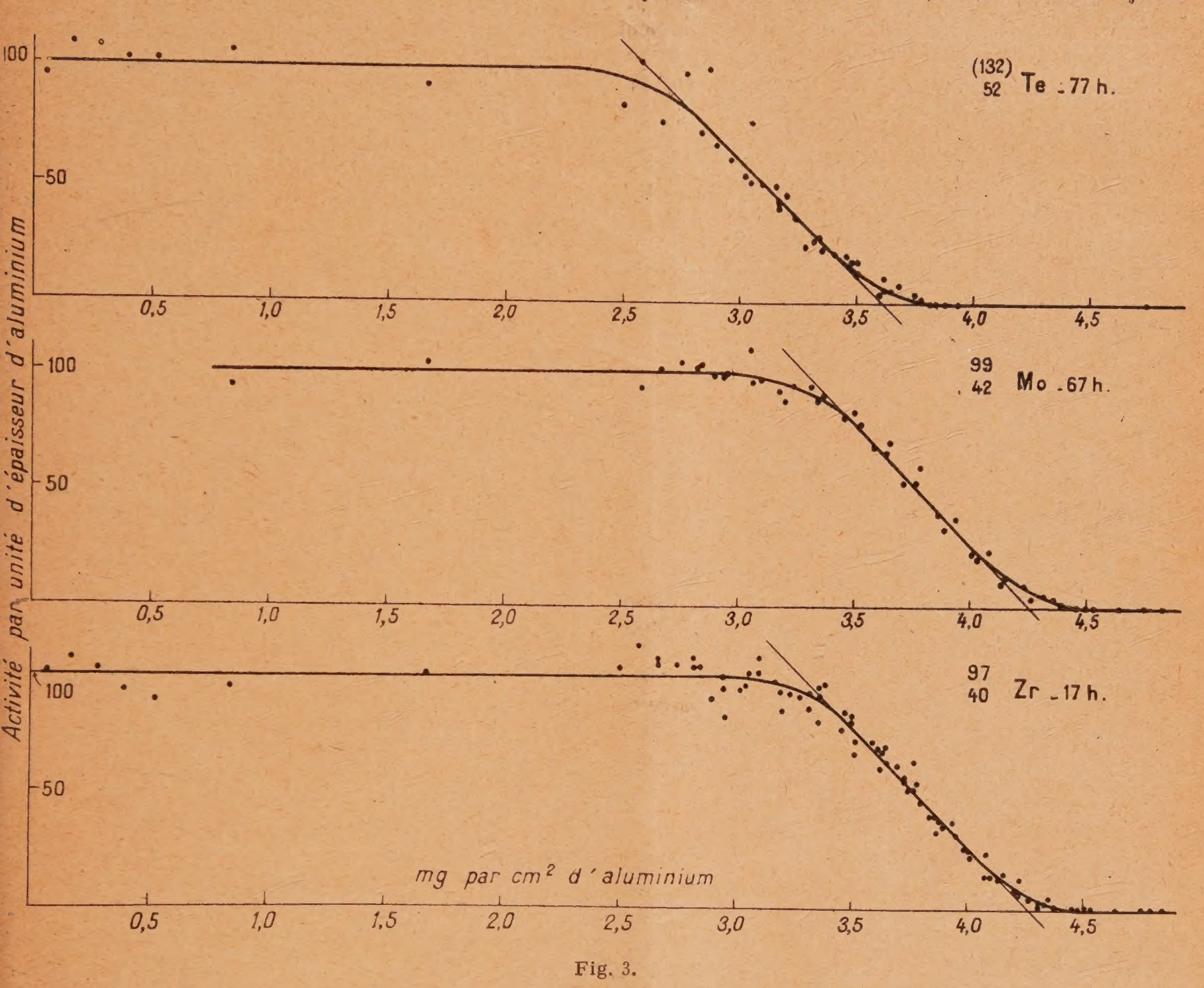


Fig. 3.

sa demi-valeur, soit 0,4 mm. Ces corrections ne sont pas inutiles, car l'examen de la courbe (*fig.* 3) nous montre qu'on peut espérer avoir la portée moyenne à mieux de 0,5 mg : cm² d'aluminium, soit 0,3 à 0,4 mm d'air. Finalement, on a, pour le zirconium de période 17 h,

$$R_{\text{moy}} = 25{,}9 \pm 0{,}4 \text{ mm air normal.}$$

Portée du $^{(132)}_{52}$Te de période 77 h. — L'examen de la courbe (*fig.* 3) donne, comme portée moyenne, 3,11 mg : cm² d'aluminium et comme portée extrême, 3,85 mg : cm² d'aluminium. Par le même calcul que pour le zirconium et tenant compte de la demi-épaisseur d'urane, on obtient, pour le tellure de période 77 h,

$$R_{\text{moy}} = 21{,}4 \pm 0{,}4 \text{ mm air normal.}$$

Portée du $^{99}_{42}$Mo de période 67 h. — L'examen de la courbe (*fig.* 3) donne, comme portée moyenne, 3,78 mg : cm² d'aluminium et comme portée extrême, 4,40 mg : cm² d'aluminium. Par le même calcul que pour le zirconium et tenant compte de la demi-épaisseur d'urane, on obtient, pour le molybdène de période 67 h,

$$R_{\text{moy}} = 25{,}9 \pm 0{,}4 \text{ mm air normal.}$$

Lamb [4] calcule le parcours du $^{100}_{42}$Mo correspondant à une énergie cinétique totale de 160 MeV;

il obtient 19,5 + 7,4 = 26,9 mm. Si, au lieu de 160 MeV nous prenons 150 MeV correspondant à l'énergie la plus probable pour le rapport de masse envisagé ici [3], nous obtenons, en utilisant les valeurs données dans la table énergie-parcours par Lamb [4], $R = 26{,}4$ mm, en bon accord avec notre valeur 25,9 ± 0,4 mm.

Fluctuations de portée. — Aux erreurs d'expérience près la partie finale des courbes (*fig.* 3) est absolument superposable pour les trois radio-éléments. Partant de ces trois courbes pratiquement identiques, nous avons tracé (*fig.* 4) la courbe donnant la distribution statistique des portées autour de la portée moyenne.

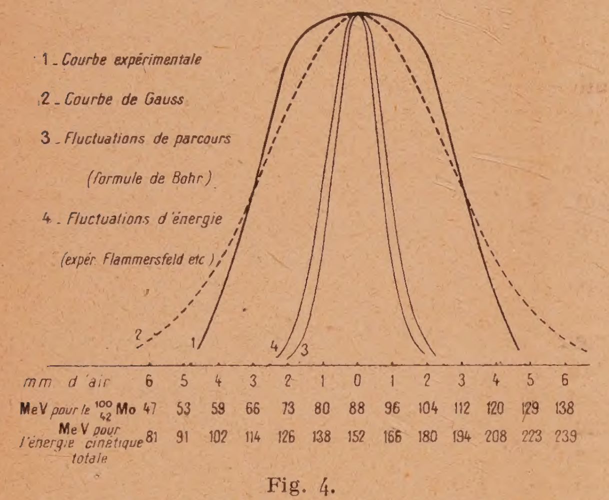


Fig. 4.

1, courbe expérimentale; 2, courbe de Gauss; 3, fluctuations de parcours (formule de Bohr); 4, fluctuations d'énergie (exp. Flammersfeld, etc.).

Cette courbe s'écarte assez notablement de la courbe de Gauss ayant la même demi-largeur que nous avons tracée en pointillé à titre d'indication.

Passons en revue toutes les causes susceptibles d'amener des fluctuations.

1. Il y a l'irrégularité d'épaisseur des feuilles d'aluminium. Cette cause nous semble négligeable et pas digne d'être retenue, étant donné que le nombre de ces feuilles était d'environ une vingtaine.

2. L'épaisseur de la couche d'urane équivalente à 0,8 mm d'air entraîne une fluctuation extrêmement petite devant la fluctuation que nous donne l'expérience.

3. Pour un même parcours, il y a une fluctuation en portée due aux déviations par chocs nucléaires. Étant données les masses des noyaux, la déviation maximum possible pour un choc est de l'ordre de 16 degrés. D'après la théorie de Bohr [2], les chocs nucléaires ont lieu presque exclusivement vers le dernier dixième du parcours; il semble donc que les fluctuations ainsi engendrées soient faibles.

4. Pour les fluctuations de parcours dues à la traversée de la matière, prenons la formule de Bohr [2] :

$$W(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,\rho R_0}\, e^{-\frac{(R-R_0)^2}{2\rho^2 R_0^2}} \qquad \text{avec} \quad \rho^2 = \frac{3}{4}\frac{M_1 M_2}{(M_1+M_2)^2},$$

où M_1 et M_2 sont les masses du fragment et du noyau du corps ralentisseur.

Cette formule néglige l'effet des électrons et tient compte seulement des chocs nucléaires sur la dernière partie R_0 du parcours. Le calcul nous donne $\sqrt{2}\,\rho R_0 = 1$ mm d'air. Nous avons tracé la courbe de Gauss correspondant à cette valeur (*fig.* 4).

5. Une dernière cause de fluctuations réside dans le fait que tous les noyaux du même fragment de fission ne seront pas émis avec la même énergie cinétique initiale. Utilisant les données fournies par Lamb [4] et valables pour le molybdène de masse 100, nous avons également gradué l'axe des abscisses (*fig.* 4) en MeV pour le molybdène 100, et également en MeV pour l'énergie cinétique totale des deux fragments, sachant que le rapport des énergies des deux fragments est égal au rapport inverse des masses $\frac{134}{100}$ en supposant l'émission de deux neutrons. Nous avons tracé (*fig.* 4) la courbe correspondant aux fluctuations de l'énergie cinétique totale, pour ce même rapport de masse, venant des expériences de Flammersfeld, Jensen et Gentner [3] qui sont en bon accord avec les prévisions théoriques de Bohr et Wheeler [5].

En additionnant ces fluctuations d'énergie et les fluctuations dues à la théorie de Bohr sur la traversée de la matière, nous ne pouvons pas expliquer la grande largeur de la courbe trouvée expérimentalement. Il faudrait donc en conclure ou bien que les fluctuations de parcours sont plus grandes que ne le suppose la théorie de Bohr, ou bien qu'un fragment donné est émis suivant une gamme d'énergie plus étendue, à moins que les causes 1 ou 3 ne soient pas petites comme nous l'avons supposé.

Rapport des nombres d'atomes formés $\frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Te}}$ et $\frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Mo}}$. — L'activité totale représentée par la surface de la courbe (*fig.* 3) donnant le parcours permet, pour une expérience où l'on extrait deux fragments, d'obtenir pour ces deux fragments le rapport des nombres d'atomes formés par la fission obtenue avec des neutrons en majorité thermiques. Jusqu'ici, il suffisait de traiter toutes les feuilles d'aluminium de la même façon sans se soucier si la précipitation chimique était complète; ici, au contraire, il est fondamental d'avoir toute l'activité.

On y parvient, après une première précipitation et filtration en rajoutant dans le filtrat de l'entraîneur, en précipitant et filtrant à nouveau, et cela, plusieurs fois si nécessaire, jusqu'à épuisement de l'activité; on prend alors la somme des activités des précipités successifs ainsi obtenus.

Lors de l'attaque des feuilles d'aluminium par l'acide chlorhydrique, il a fallu faire barboter le dégagement gazeux contenant de l'hydrogène telluré, afin de ne pas perdre une partie de l'activité du tellure. Soit I l'activité totale correspondant à l'aire de la courbe (*fig.* 3); de cette activité I il faut remonter au nombre N d'atomes du radioélément présents dans le précipité. En fait, dans les trois cas qui nous intéressent, le radioélément dont nous cherchons N donne par filiation un autre radioélément de période plus petite, et il se forme un équilibre de régime donnant l'activité

$$I = \lambda_1 N_{10}\left(k_1 + k_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}\right) e^{-\lambda_1 t}$$

et si nous cherchons le nombre N_1 d'atomes du corps 1 à un instant de référence donné

$$I = \lambda_1 N_1\left(k_1 + k_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}\right),$$

posons

$$\alpha = k_1 + k_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}.$$

Pour un corps dont le rayonnement est diminué de moitié par A mg : cm² d'aluminium, on a

$$k = K e^{-\frac{\varepsilon}{A} 0{,}693},$$

ε étant l'écran en mg : cm² constitué par la paroi du compteur, la cellophane collante maintenant le précipité et la demi-épaisseur du précipité; K étant un facteur dépendant du dispositif géométrique et indépendant du rayonnement.

Le problème est donc limité à l'obtention de A_1 et A_2 pour les deux corps en filiation, car on connaît ε.

1. Te 77 h → I 2,4 h.

L'énergie du rayonnement du tellure est faible devant celle du rayonnement de l'iode [6]. Le rayonnement donné par le tellure sera pratiquement absorbé par ε et la valeur A donnée par l'expérience pour le rayonnement en équilibre de régime est, en réalité, A_2 de l'iode de période 2,4 h. On a donc, dans ce cas,

$$I = \lambda_1 N_1 k_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}, \qquad \text{avec} \quad k_2 = K e^{-\frac{\varepsilon}{A_2} 0{,}693}$$

(puisque, comme on vient de le dire, $k_1 \ll k_2$).

Ayant $A_2 = 71$ mg : cm² ± 2 et $\varepsilon = 40$ mg : cm², on trouve

$$\alpha = \frac{k_2 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = K.0{,}70.$$

2. Mo 67 h → 43 6,6 h.

Ici c'est l'énergie du 43 qui est faible devant celle du molybdène [6] et k_2 négligeable devant k_1

$$I = \lambda_1 N_1 k_1$$

et comme $A_1 = 56$ mg : cm² ± 4 et $\varepsilon = 42$ mg : cm², on a

$$\alpha = k_1 = K.0{,}60.$$

3. Zr 17 h → Nb 75 mn.

Ici le problème est plus compliqué, car les énergies sont voisines [6]. Pour tenter de le résoudre, nous avons fait l'expérience suivante : nous avons précipité du phosphate de zirconium dans une solution chlorhydrique ayant dissous les produits de fission recueillis par recul sur des disques de papier filtre [7]. Aidé par Mlle Beydon, nous avons dissous ce précipité de phosphate de zirconium dans une solution saturée de carbonate de sodium; nous avons précipité par la soude l'hydroxide de zirconium que nous avons redissous dans de l'acide nitrique; après attente de quelques heures pour laisser le niobium se reformer, nous avons versé goutte à goutte en agitant du niobate de potassium dissous dans de l'eau, et en ajoutant du charbon, nous avons filtré l'acide niobique précipité et lavé soigneusement le précipité à l'acide nitrique. Nous n'avons pas obtenu un sel de niobium pur, du zirconium étant notablement entraîné, mais cependant nous avons obtenu dans l'aluminium une absorption moitié du rayonnement qui, variant d'ailleurs au fur et à mesure que le niobium décroissait pour laisser seulement du zirconium en équilibre de régime, nous a permis, tenant compte de l'absorption moitié donnée par l'équilibre de régime, de calculer

$A_1 = 97 \pm 8$ mg : cm² pour Zr 17 h
$A_2 = 62 \pm 3$ » » Nb 75 mn,

sachant que $\varepsilon = 76$ mg : cm², on a alors

$$\alpha = k_1 + k_2 \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} = K.1{,}05.$$

La précision sur α est dans les trois cas de l'ordre de 10 pour 100.

Nous connaissons donc N donné par $I = \lambda N \alpha$. Il faut maintenant remonter à la probabilité de formation $\mathcal{N}$ du fragment en question pour une fission. Dans un intervalle d'irradiation dont la durée est petite par rapport aux périodes, on a dN_0 atomes formés $dN_0 = \mathcal{N} di$.

di est le courant de deutons en micro-ampères-heure, et si t est la durée séparant cet intervalle d'irradiation de l'instant de référence choisi pour ramener l'activité I, on a $dN = \mathcal{N} di\, e^{-\lambda t}$, au total

$$N = \mathcal{N} \Sigma\, di\, e^{-\lambda t} = \mathcal{N} B.$$

Connaissant l'irradiation, on calcule facilement pour chacun des fragments la constante

$$B = \Sigma\, di\, e^{-\lambda t}.$$

On a finalement

$$\mathcal{N} = \frac{N}{B} \doteq \frac{I}{\lambda B \alpha}.$$

Deux expériences d'où l'on a extrait le zirconium et le tellure ont donné, pour $\frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Te}}$, 1,57 et 1,53 et trois expériences d'où l'on a extrait le zirconium et le molybdène ont donné, pour $\frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Mo}}$ 1,42, 1,31 et 1,35.

Étant donné les imprécisions sur les valeurs α, nous prendrons finalement

$$\frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Te}} = 1,5, \qquad \frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Mo}} = 1,3,$$

avec une précision de 20 pour 100 environ.

Indiquons les valeurs tirées d'une table américaine [6] des produits de fission (²) :

$$\frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Te}} = 1,7 \quad \text{et} \quad \frac{\mathcal{N}_{Zr}}{\mathcal{N}_{Mo}} = 1,0.$$

Energie des rayonnements β. — Ayant étalonné le compteur et son dispositif géométrique avec de l'or de période 2,7 j, de l'iode de période 25 mn, et de l'UX_2, les absorptions moitiés dans l'aluminium,

62 mg : cm²	± 3	pour	^{97}Nb	75 mn
97 »	± 8	»	^{97}Zr	17 h
71 »	± 2	»	$^{(132)}$I	2,4 »
56 »	± 4	»	^{99}Mo	67 »

ont donné (*fig.* 5) les énergies maxima du rayonnement β,

1,24 ± 0,10 MeV	pour	^{97}Nb	75 mn
1,9 ± 0,2 »	»	^{97}Zr	17 h
1,40 ± 0,06 »	»	$^{(132)}$I	2,4 »
1,14 ± 0,10 »	»	^{99}Mo	67 »

(²) La table donne, comme rendement de fission, 3,6 pour 100 pour $^{(132)}_{52}$Te et 6,2 pour 100 pour $^{99}_{42}$Mo. Elle ne donne pas le rendement de $^{97}_{40}$Zr, mais elle donne une courbe des rendements en fonction des masses et celle-ci présentant un maximum assez plat pour la masse 96, le rendement de $^{97}_{40}$Zr peut être pris égal à 6,2 pour 100.

Il est bien entendu que cette courbe n'est valable que pour le compteur et le dispositif géométrique employés.

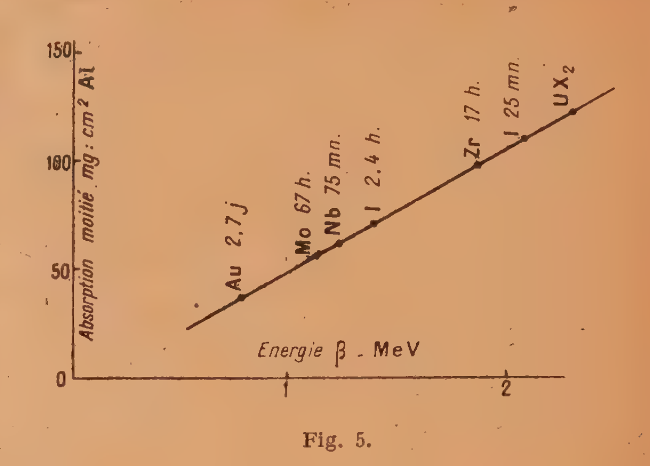


Fig. 5.

La place prévue dans le dispositif géométrique ne permet pas de mettre des écrans d'aluminium d'une épaisseur totale supérieure à 2 mm. Pour l'or de période 2,7 j, ayant servi à l'étalonnage, cela a suffi pour pouvoir soustraire l'activité due aux rayons γ, mais pour tous les autres radioéléments cette soustraction n'a pu être faite.

Indiquons, pour terminer, les énergies publiées dans la table américaine des produits de fission [6] :

1,4 MeV		pour	^{97}Nb	75 mn
2,1 »		»	^{97}Zr	17 h
1,0 »	(50 %)			
2,1 »	(»)	»	$^{(132)}$I	2,4 »
1,3 »				
1,2 »				
1,4 »		»	^{99}Mo	67 »

Tous mes remercîments vont à M. Joliot qui a bien voulu conseiller et suivre ce travail.

Manuscrit reçu le 22 février 1947.

Note. — Une étude en cours, faite avec MM. Chastel et Vigneron, par la méthode de la plaque photographique, de la couche d'urane déposée éle trolytiquement sur le cuivre i dique une pénétr. tion des atomes d'uranium dans le supp rt de cuivre. Cette pénétration augmenterait naturellement la fluctuation de portée et modifierait un peu les valeurs données pour les portées moyennes, sans influer sur les portées maxima.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] Joliot, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, p. 488.
[2] Bohr, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 654, et 1941, **59**, p. 270.
[3] Flammersfeld, Jensen et Gentner, *Z. Physik*, 1943, **120**, p. 450.
[4] Lamb, *Phys. Rev.*, 1940, **58**, p. 696, et 1941, **59**, p. 687.
[5] Bohr et Wheeler, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, p. 426.
[6] *Table des produits de fission.* (*J. Amer. Chem. Soc.*, nov. 1946, **68**, et *Rev. Mod. Physics*, vol. **18**, n° **4**, p. 513).
[7] Joliot, *C. R. Acad. Sc.*, 1944, **218**, p. 733.

LA STRUCTURE ET LES LIAISONS INTERMOLÉCULAIRES DES MOLÉCULES D'EAU OU DES GROUPEMENTS OH, CONTENUS DANS DIVERS CRISTAUX, DÉTERMINÉES AU MOYEN DES SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGES (0,9 A 2,3 μ), AVEC DES RADIATIONS POLARISÉES OU NON POLARISÉES. II.

Par Mlle JEANNINE LOUISFERT.
Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne.

Sulfates. — Nous avons étudié les trois sulfates suivants :

$SO_4Zn, 7H_2O$. (Orthorhombique). — Lame perpendiculaire à l'axe binaire, joignant les arêtes *h*, $e = 0{,}70$ mm (*fig.* 11).

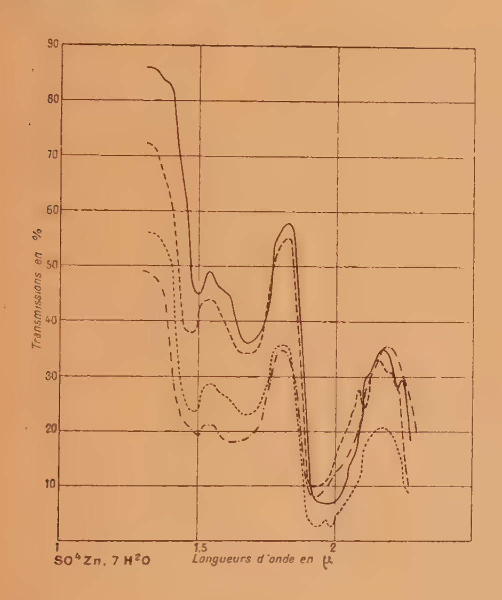


Fig. 11.

$SO_4Cu, 5H_2O$. (Triclinique). — Lame perpendiculaire à la bissectrice aiguë des axes optiques, $e = 0{,}20$ mm (*fig.* 12).

$SO_4Cd, \frac{8}{3} H_2O$. (Monoclinique). — Lame parallèle au plan de symétrie, $e = 0{,}70$ mm (*fig.* 13).

Lorsqu'on examine les spectres de ces trois sulfates, on constate sans difficulté qu'ils possèdent un aspect fort différent. Ainsi, la région de 1,4-1,45 μ donne lieu à une faible absorption avec le sulfate de cuivre et à une plus forte avec les deux autres sulfates. La bande vers 1,68 μ se présente comme très bien marquée dans les sulfates de Cu et de Zn, alors qu'elle disparaît presque entièrement avec le sulfate de Cd. La bande de 1,92 μ qui représente, pour tous les cas, la plus forte absorption dans le spectre, possède des aspects variés en parcourant la série des trois sulfates.

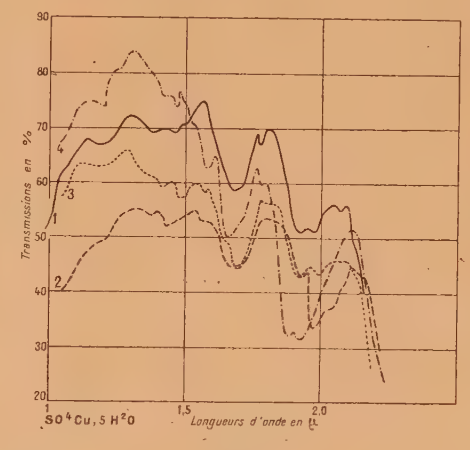


Fig. 12.

L'introduction de lumière polarisée dans cette étude amène surtout des résultats nouveaux, en ce qui concerne les sulfates de Cu et de Cd.

Pour le *sulfate de* Zn, en effet, les quatre courbes sont très analogues dans leur contour général. On ne note qu'un aplatissement des spectres 3 et 4. Le maximum que l'on pointe à 1,92 μ sur les courbes 2 et 4, s'élargit à 1,96 μ dans la position 1 et se dédouble (1,94 — 1,99) dans la position 3. Les deux maxima 1,50-1,68 μ ne varient pas, d'une façon notable, d'une courbe à l'autre.

Les spectres relatifs au *sulfate de* Cu sont, au contraire, très influencés par les diverses orientations que nous avons données au plan de polarisation. Jusqu'à 1,5 μ, on peut dire que ces quatre spectres possèdent un aspect assez semblable, en notant cependant le déplacement, vers les plus

grandes longueurs d'onde, de la bande 1,41-1,47 μ, en 3 et 4, que l'on repère à 1,37-1,45 μ en 1 et 2. On remarque que la différence de longueur

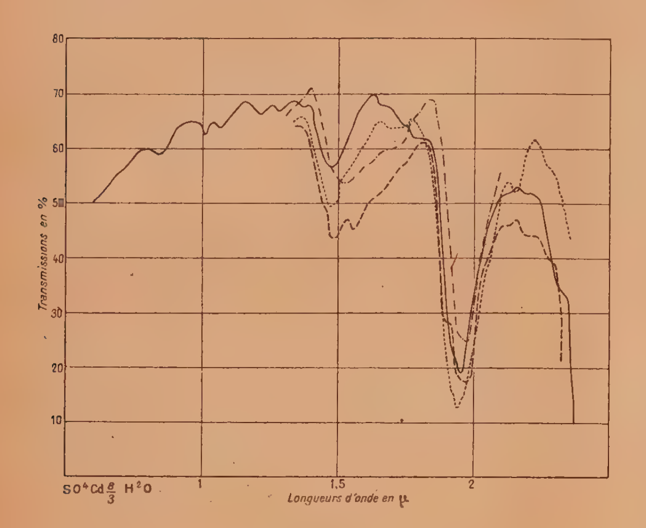


Fig. 13.

d'onde (0,08 μ) reste constante. Sur les quatre spectres, le premier maximum se présente comme plus faible que le second. A partir de 1,5 μ, les quatre courbes sont très différentes. C'est ainsi que la bande vers 1,65 μ occupe respectivement, à partir de la position 1, les longueurs d'ondes suivantes : 1,67, 1,65, 1,68, 1,65 μ avec un contour spécial dans chaque cas. Plus grandes encore sont les particularités présentées par la bande vers 1,9 μ. On la pointe, en effet (de 1 à 4), à 1,92-1,97, 1,92-1,97, 1,92-1,99, 1,88-1,92 μ avec un aspect semblable en 1-3-4. (bande à deux petits maxima équivalents) et fort différent en 2 (les deux maxima présentent une différence d'absorption de 10 pour 100, le premier étant plus faible).

Le *sulfate de cadmium* à $\frac{8}{3}$ de molécules d'eau donne lieu également à une absorption différente, suivant la direction que l'on donne à la vibration lumineuse qui le traverse.

Notre cristal présente deux bandes d'absorption intenses vers 1,5 et 1,95 μ, avec, entre elles, une région à courbe graduellement ascendante, depuis 1,55 jusqu'à 1,82 μ pour les positions 2, 3 et 4, tandis qu'en 1 elle monte brusquement jusqu'à 1,6 μ pour donner naissance à une bande supplémentaire à 1,80 μ. Les deux principales régions d'absorption ont aussi chacune leur aspect particulier, on les repère, en effet, de la façon suivante : 1,47-1,49, 1,47-1,52 μ et 1,94-(1,90-1,97) 1,94-1,97 μ. En plus des différences entre leurs longueurs d'onde on remarque un dédoublement 1,90-1,97 μ en 2. Les deux maxima de cette bande présentent une différence de transmission de l'ordre de 10 pour 100, le premier étant plus faible que le second.

Voici les longueurs d'ondes des bandes observées et leur attribution :

$SO_4Zn\,7H_2O$.			1,50		1,68		1,96		2,11	2,22
			1,47		1,67		1,92		2,10	2,20
			1,48		1,68		1,94	1,99	2,10	2,21
			1,50		1,65		1,92		2,10	2,22
			$2\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$ $\nu_1+\nu_3$		ν_1 (sulfate) $+\nu_2+\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$		$\nu_2+\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$		$\nu_{sulfate}$ $+\nu_{eau\ liée}$	
$SO_4Cd\,\frac{8}{3}H_2O$.			1,47		1,67	1,80	1,94		2,10	2,21
			1,49	1,56			1,90	1,97	2,12	2,21
			1,47		1,71		1,94		2,16	
			1,52		1,70		1,97			
			$2\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$ $\nu_1+\nu_3$		ν_1 (sulfate) $+\nu_2+\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$		$\nu_2+\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$		$\nu_{sulfate}$ $+\nu_{eau\ liée}$	
$SO_4Cu\,5H_2O$.	1,18	1,37	1,46		1,65		1,92	1,97	2,06	
	1,20	1,37	1,44		1,67		1,92	1,97	2,02	
	1,15	1,41	1,47		1,68		1,92	1,99		
	1,20	1,41	1,47	1,58	1,65	1,88	1,92			
		$2\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$ $\nu_1+\nu_3$			ν_1 (sulfate) $+\nu_2+\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$		$\nu_2+\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$			
		libre	liée				libre	liée		

Gypse. — SO_4Ca, $2H_2O$. (Monoclinique) (*fig.* 14-15-16). — Le gypse avait été étudié dans notre région spectrale par plusieurs auteurs, Coblentz [6], Ellis [16], etc., mais avec des radiations

non polarisées; d'autre part, l'interprétation du spectre de vibration s'est trouvée faite par Ellis [16], par J. Cabannes et R. Aynard [17].

Nous avons utilisé deux lamelles, l'une clivée parallèlement à g_1 (010), d'épaisseur $e = 1{,}50$ mm, et l'autre taillée parallèlement à e_1, d'épaisseur $e = 2$ mm.

Voici les positions des maxima mesurées :

Lame g_1 (fig. 14 et 15).

1° Clivage fibreux parallèle à la vibration :										
0,95	1,01	1,10	1,16	1,28	1,43	1,50	1,74	1,89	–	–
2° Clivage fibreux perpendiculaire à la vibration :										
0,93	1,01	1,07	1,16	1,25	1,41	1,50	1,72	1,89	–	–
3° Clivage fibreux à 21° de la vibration :										
–	–	1,10	1,18	–	1,44	1,50	1,72	1,89	–	–
4° Clivage fibreux à 66° de la vibration :										
–	1,01	1,07	1,16	1,28	1,41	1,50	1,74	1,90	–	–
5° Clivage fibreux symétrique de 3 par rapport à la vibration :										
0,95	1,01	1,07	1,16	1,28	1,43	1,51	1,74	1,90	–	–
6° Clivage fibreux symétrique de 4 par rapport à la vibration :										
–	–	–	–	–	1,43	1,50	1,74	1,92	–	–

Lame e_1 (fig. 16).

1° Axe binaire parallèle à la vibration :										
0,90	0,99	–	1,20	–	1,45	1,49	1,74	1,87	1,92	–
2° A 45° de 1 :										
0,90	0,99	1,07	1,20	1,34	1,45	1,50	1,74	–	1,90	–
3° A 90° de 1 :										
0,93	1,01	1,10	1,20	–	1,46	1,50	1,74	–	1,92	–
4° A 135° de 1 :										
0,95	1,01	1,10	1,23	1,34	–	1,50	1,77	–	1,94	1,99

Pour la lame g_1. — D'une manière générale, les positions des maxima restent sans changement, lorsque le plan de polarisation varie. Mais on observe des modifications importantes dans les intensités relatives des bandes. Par exemple, dans la région comprise entre 0,9 et 1,3 μ, les positions 3 et 6 correspondent à un aplatissement considérable de la courbe, qui fait disparaître la plupart des bandes d'absorption nettement visibles pour les positions 1, 2, 4, 5. De même, les deux maxima vers 1,43 et 1,50 μ présentent des rapports d'intensité variables : sauf pour la position 3, celui de 1,44 μ apparaît toujours comme plus intense que celui de 1,50 μ. Mais cette deuxième bande se montre plus ou moins bien marquée, suivant la position de la lame. La bande de 1,90 μ reste la même dans tous les cas et, dans la région au delà de 2 μ, l'intensité de la radiation incidente ne permet pas une bonne précision, de sorte que les petites différences que l'on observe ne sont peut-être pas certaines.

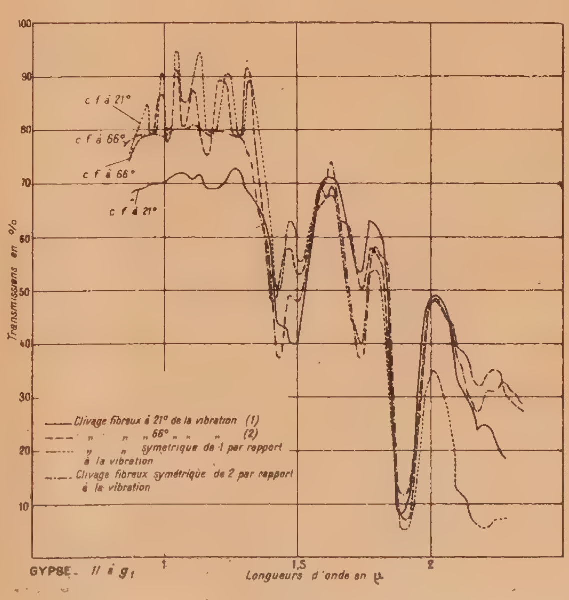


Fig. 14.

Pour la lame e_1. — On trouve également, entre 0,9 μ et 1,3 μ, un aplatissement des maxima, principa-

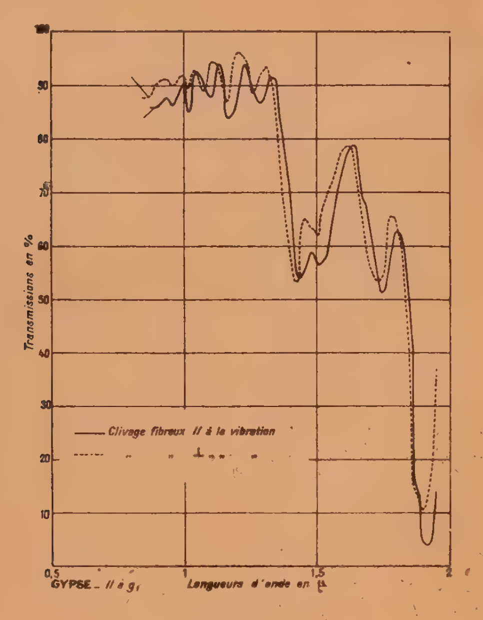


Fig. 15.

lement en position 1 et 3; par contre, en position 2 et 4, les bandes se présentent comme très bien marquées.

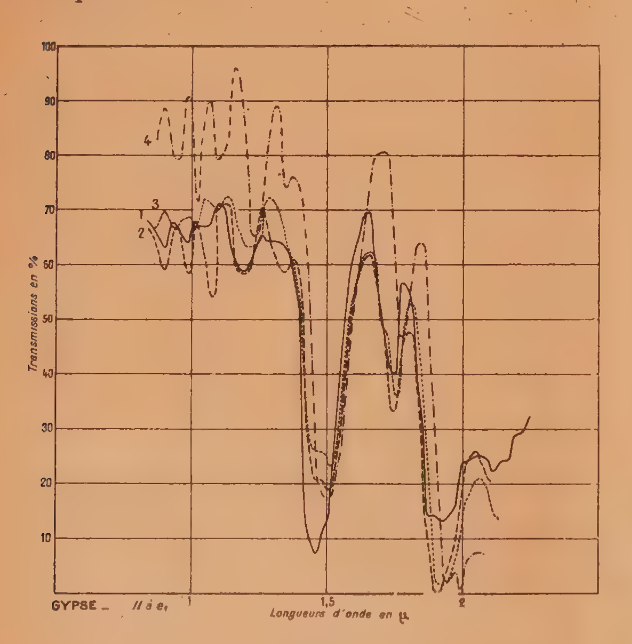


Fig. 16.

Très remarquable nous semble l'allure de la région de 1,45 à 1,5 μ. L'absorption y est beaucoup plus forte, dans les positions 1 et 4, que dans les deux autres. Le maximum se présente comme simple dans la position 4, comme douteux dans la position 1 et comme double dans les positions 2 et 3.

Contrairement à ce que nous avons trouvé pour la lame g_1, le maximum vers 1,92 μ possède généralement deux composantes; dans le cas où elles n'ont pu être séparées, il y a simplement un élargissement notable de la bande.

IV. — INTERPRÉTATION.

Nous allons essayer de coordonner les résultats que nous avons détaillés dans le précédent chapitre.

1° Pour relier les maxima d'absorption observés à des modes de vibration déterminés;

2° Pour montrer comment les molécules d'eau ou les groupements OH se trouvent reliés au reste de l'édifice moléculaire;

3° Pour essayer de situer et d'orienter les molécules d'eau ou les groupements OH dans le réseau cristallin.

La place dont nous disposons nous obligera d'ailleurs à laisser de côté, sans les interpréter, une partie notable des bandes d'absorption. On ne doit donc pas conclure de cette carence que nous nous trouvons en présence de problèmes insolubles. Nous traiterons ensemble les deux premiers points dans le paragraphe A, le troisième étant réservé au paragraphe B.

A. Après avoir passé en revue les connaissances actuelles sur le spectre de l'eau, telles que les donnent les précédents expérimentateurs (I), nous ferons l'application des conclusions que l'on peut en déduire quant aux silicates et à la brucite (II), et aux sulfates (III).

I. Rappelons d'abord quelques résultats sur le spectre d'absorption de l'eau à l'état liquide et à l'état de vapeur.

Tous les auteurs sont d'accord pour considérer la molécule d'eau, comme représentée par un modèle angulaire à trois masses vibrantes. Dans ces conditions, il existe trois vibrations fondamentales :

ν_1 (vibration de valence symétrique);
ν_2 (» de déformation);
ν_3 (» de valence antisymétrique).

Pour l'eau à l'état de vapeur, on observe, on le sait, des bandes avec de très nombreuses raies de structure fine, les branches centrales se plaçant vers :

	ν_1	ν_3	ν_2
μ.......	2,74	2,66	6,26
cm⁻¹...	3650	3755	1595

Pour l'eau liquide, ces nombres deviennent

	ν_1	ν_3	ν_2	ν_R
μ.......	2,90	2,79	6,10	19,5
cm^{-1}...	3450	3584	1639	590

ν_R représente une forte bande supplémentaire, qui s'attribue à une rotation gênée de la molécule. A l'état de vapeur, la rotation des molécules est libre ($\nu_R = 0$), et il n'existe pas de bande d'absorption correspondante. En plus des bandes fondamentales, on observe, dans le proche infrarouge, une succession de bandes d'absorption, qui ont été attribuées à des harmoniques ou à des combinaisons, dont voici le tableau, d'après Ellis et Bath [8]. Les bandes les plus fortes sont en italiques.

	$\nu_1 + \nu_2$ / $\nu_2 + \nu_3$	$\nu_R + \nu_1 + \nu_2$	$\nu_R + \nu_2 + \nu_3$	$\nu_1 + \nu_3$ / $2\begin{cases}\nu_3\\\nu_1\end{cases}$	$\nu_1 + \nu_3 + \nu_R$	$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ / $\nu_2 + 2\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$	$3\begin{cases}\nu_1\\\nu_3\end{cases}$
Eau liquide :							
μ........	*1,96*	1,79	1,74	*1,45*	1,35	1,18	*0,98*
cm^{-1}....	*5102*	5586	5747	*6896*	7407	8474	*10702*
Eau vapeur :							
μ........	*1,87*	–	–	1,454 *1,38*	–	*1,13*	–
cm^{-1}....	*5330*	–	–	6874 *7251*	–	*8807*	–

La bande de 1,454 μ est très faible, elle a été mesurée par T. G. Couding (*Nature*, 1943, **152**, p. 694).

La comparaison entre les nombres relatifs à l'eau vapeur et à l'eau liquide permet de mettre en évidence des différences de liaison entre les molécules d'eau. A l'état vapeur, en effet, les molécules d'eau se présentent comme capables de vibrer librement, alors que, s'il existe à l'état liquide des liaisons intermoléculaires, les fréquences de vibration s'en trouvent modifiées. Les mêmes variations en position des bandes d'absorption s'observent, dans le proche infrarouge, pour des vibrations qui représentent des harmoniques ou des combinaisons des vibrations fondamentales précédentes. Particulièrement typiques, à ce point de vue, se présentent les bandes à 1,38 et 1,87 μ pour l'eau vapeur, qui varient depuis cette position jusqu'à 1,45 et 1,96 μ pour l'eau liquide.

Avec d'autres auteurs (Ellis [16]), *nous ferons l'hypothèse que l'on peut, d'après les positions mesurées pour les bandes, situées dans le proche infrarouge et attribuables à la présence de l'eau, déterminer réciproquement la manière dont celle-ci est liée dans les molécules ou le cristal étudié.* Par abréviation, nous dirons qu'il s'agit « d'eau libre » ou « d'eau plus ou moins liée », suivant que les maxima se rapprochent respectivement de ceux de l'eau à l'état de vapeur ou de l'eau liquide.

Ce que nous venons de dire à propos de l'eau contenue dans les cristaux, se transpose aisément au cas où ceux-ci contiennent des groupements oxhydriles OH. La seule différence vient de la disparition de la vibration de déformation ν_2 et de la fusion de deux vibrations ν_1 et ν_2 en une seule.

Dans tous les spectres mesurés, on constate que les bandes correspondant à des vibrations de l'eau sont beaucoup plus étroites que les bandes de l'eau pure, obtenues avec les mêmes appareils pour des épaisseurs équivalentes. Ce résultat avait déjà été signalé antérieurement, mais nous en apportons une nouvelle confirmation. Nous pensons pouvoir trouver une explication de ce phénomène par le fait que, dans l'eau pure, les molécules sont liées les unes aux autres de manières très diverses et nombreuses, chacune d'elles se caractérisant par une longueur d'onde propre. Ces agrégats, d'ailleurs se présentent en perpétuelle évolution. Au contraire, dans le cas d'un édifice cristallin, sa rigidité, ses dimensions réduites et sa symétrie, ne permettent que des liaisons bien déterminées et fixes en nombre fort limité; de sorte qu'il n'existe plus qu'un nombre assez restreint de longueurs d'onde distinctes sinon une seule.

On conçoit que, pour un même cristal, la variation du plan de polarisation ne doive apporter que de faibles déplacements des maxima, le genre de liaison étant fixé pour un minéral, à condition toutefois que les bandes soient assez bien résolues. Dans l'hypothèse où une bande représenterait la superposition de plusieurs maxima juxtaposés, certains d'entre eux pourraient varier en intensité, avec la rotation du plan de polarisation, ce qui amènerait un déplacement apparent dans la position de l'absorption maximum.

Mais même si l'on opère correctement, les longueurs d'onde d'une bande peuvent varier dans de faibles proportions, quand, comme pour l'eau, il existe plusieurs combinaisons ou plusieurs harmoniques qui permettent d'expliquer l'apparition d'un maximum dans une même région spectrale. Pour fixer les idées, la bande de 1,45 μ, par exemple, peut s'attribuer aux vibrations représentées par : $2\nu_1$, $2\nu_3$, $\nu_1 + \nu_3$, puisqu'elles possèdent toutes des nombres d'onde très voisins. Quoique, dès lors, l'intervalle dans lequel ils

se placent reste assez restreint, on peut, néanmoins, utiliser ces faibles variations pour attribuer, à l'une de ces vibrations, les maxima présentés par les quatre courbes expérimentales. On raisonne de même pour les autres bandes de l'eau.

Il reste enfin, sur les différentes courbes, de petits maxima secondaires que nous avons attribués à des combinaisons de vibrations propres à l'eau, avec celles qui appartiennent au cristal (radicaux silicate ou sulfate), et qui se trouvent vers de plus basses fréquences. Dans cette opération, nous avons utilisé les nombres d'onde déjà déterminés par d'autres auteurs, principalement Matossi et Bronder [10].

II. Nous nous proposons maintenant d'appliquer les considérations précédentes aux spectres des silicates.

a. Pour les zéolites, la méthode que nous venons d'exposer amène à conclure que les larges canaux ouverts à travers la structure laissent place (*Analcime* et *Mésotype*) (*fig.* 4 et 5) à des molécules d'eau libres caractérisées par les bandes suivantes :

Pour l'Analcime (en μ)...	0,90	1,43	1,89
» la Mésotype (»)...	0,90	1,44	1,89

Ces molécules ne sont cependant pas entièrement libres, puisque, avec une dispersion supérieure, on ne trouve pas de structure rotationnelle, comme nous en avons rencontré une pour le Béryl. D'autre part, la place de ces bandes de combinaison ($\nu_1+\nu_2$: 1,89 μ) ou des harmoniques ($2\nu_3$ ou $2\nu_1$: 1,43 μ) ($3\nu_3$ ou $3\nu_1$: 0,90 μ) est un peu déplacée vers les basses fréquences par rapport à celle de la molécule d'eau-vapeur. En plus de cette eau presque libre, ces zéolites contiennent une très faible quantité d'eau beaucoup plus liée, comme l'attestent les petits maxima que nous avons mesurés :

Pour l'Analcime (en μ)...	0,95	1,50	1,95
» la Mésotype (»)...	0,99	1,51	1,95

La Heulandite elle, ne présente pas de bandes doubles, et l'eau y apparaît liée à un stade intermédiaire entre les deux espèces d'eau contenues dans l'Analcime et la Mésotype. Les bandes, dans les quatre spectres correspondants se situent de (*fig.* 3) :

0,93 à 0,95 μ, 1,43 à 1,47 μ, 1,90 à 1,95 μ.

Comme nous l'avons remarqué, le plus grand nombre de bandes présentées par l'*Apophyllite* (*fig.* 6) nous a conduit à la considérer comme un minéral différant des autres zéolites. Une structure proposée par Bragg (*Atomic Structure of Minerals*, p. 229) trouve une justification dans nos spectres. En effet, cette structure HO—H—O, intermédiaire entre la molécule d'eau et le groupement OH, offre un plus grand nombre possible de vibrations, puisqu'elle forme un vibrateur à quatre masses avec, néanmoins, des vibrations fondamentales douées de fréquences très voisines de celle du groupe H_2O. Les distances entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène ne sont pas les mêmes dans tous les cas. Nous les désignerons par D et d. Ce vibrateur donne naissance aux cinq vibrations planes suivantes :

Deux symétriques S et S′ correspondant à la vibration ν_1 de la molécule d'eau; elles possèdent des fréquences très voisines. En première approximation, on les considère comme provenant de vibrateurs O et H séparés par la distance D. Nous trouvons leur deuxième harmonique vers 1,55 et le troisième à 0,99 μ.

D'un autre côté, toujours dans la même hypothèse simplificatrice, une vibration antisymétrique A correspond à la distance $OH = d$ et possède une fréquence plus élevée : nous la faisons correspondre à ν_3 de l'eau : nous trouvons son deuxième harmonique vers 1,45 μ et son troisième à 0,90 μ.

En outre, on prévoit deux vibrations de déformation, une symétrique S_1 avec une fréquence voisine de celle de ν_2 (OH) et une antisymétrique A_1, qui ne possède probablement pas une fréquence très différente de celle de S_1. Avec ces vibrations, nous attribuons ainsi les bandes :

$$1{,}89\ \mu\ (A + S_1), \qquad 1{,}99\ \mu \left\{ \begin{matrix} S \\ S' \end{matrix} \right. + S_1.$$

Pour confirmer cette interprétation, différente de celle que nous avons proposée pour la Mésotype et l'Analcime, nous remarquons que la bande vers 1,56 μ de l'Apophyllite se situe vers de plus grandes longueurs d'onde que celle de 1,50 μ, qui correspond aux deux autres zéolites. Nous noterons cependant qu'on pourrait peut-être interpréter les spectres de l'Apophyllite de la même manière que ceux de la Mésotype et de l'Analcine.

b. L'examen des spectres de la *Muscovite* et de la *Topaze*, ainsi que leur constitution chimique, indiquent qu'on y trouve surtout des groupements OH. C'est ce qu'attestent les bandes (*fig.* 7 et 8) :

Topaze (en μ)....	1,40–1,42	1,63–1,66	2,01–2,07
attribuables à......	$2\nu_{OH}$	$\nu_{OH} + 3D$	$\nu_{OH} + 2E$
Muscovite (en μ).	0,95–0,98	1,40	2,16
attribuables à......	$3\nu_{OH}$	$2\nu_{OH}$	$\nu_{OH} + D_2$

D, E et D_2 représentent des fréquences propres aux radicaux silicates et déterminés avant nous par d'autres auteurs [10].

Mais l'analyse des autres bandes, beaucoup moins intenses, de la Topaze et de la Muscovite nous prouve que ces deux cristaux renferment une petite quantité d'eau. Son degré de liaison nous est révélé, dans la Topaze, comme un peu moindre que celui de l'eau

liquide normale, par les bandes de 1,93-1,95 ($\nu_2+\nu_3$), 1,75-1,77 ($\nu_R + \nu_2 + \nu_3$) et par les variations dans la longueur d'onde de la bande de 1,4 μ, où doivent se superposer à $2\nu_{OH}$ les harmoniques : $2\nu_3$ ou $2\nu_1$. Dans la Muscovite, au contraire, d'après la région 1,45-1,51 μ ($\nu_1 + \nu_3$), l'eau apparaît fortement liée : aussi, contrairement à la Topaze, ce maximum se sépare-t-il nettement de celui de $2\nu_{OH}$.

Nous avons déjà fait l'hypothèse que le *Béryl* contenait de l'eau sensiblement libre. Elle ne trouve place, d'après la structure même du cristal, que dans les larges canaux hexagonaux ouverts dans sa structure.

La place des bandes (*fig.* 9), 1,40 ($2\nu_1$), 1,87 ($\nu_3+\nu_2$) confirme cette hypothèse. Nous rencontrons ici un cas caractéristique, où les spectres infrarouges viennent compléter l'analyse chimique. Des conclusions semblables avaient été données antérieurement par Lyon et Kinsey [7].

Conformément aux recherches de Yeou-Ta [11], la bande de 1,40 μ des spectres de la *Brucite* (*fig.* 10) représente le deuxième harmonique de la vibration fondamentale et correspond à un vibrateur OH libre.

III. Les spectres des *sulfates de* Zn *et de* Cd nous révèlent que, dans ces composés, l'eau n'est pas libre, car elle donne lieu à des bandes dont les longueurs d'onde s'attribuent à de l'eau fortement liée (*fig.* 11 et 13) :

SO_4Zn (en μ).....	1,47-1,50	1,92-1,96
SO_4Cd (»).....	1,47-1,52	1,90-1,97
	$\nu_1+\nu_3$ $2\begin{cases}\nu_1\\ \nu_3\end{cases}$	$\nu_2+\begin{cases}\nu_1\\ \nu_3\end{cases}$

Nous remarquons ici que, pour les bandes de 1,5 et 1,95 μ, le déplacement vers les plus grandes longueurs d'onde, par rapport à l'eau liquide, est beaucoup plus important pour la première que pour la seconde.

L'eau se présente comme relativement plus libre dans le *sulfate de cuivre* (*fig.* 12). Nous découvrons dans ces spectres deux bandes : l'une vers 1,46 μ, qui s'attribue à des molécules d'eau liées assez fortement, et une autre vers 1,37-1,47 μ qui rappelle par sa position l'eau-vapeur. Ces conclusions se montrent conformes aux hypothèses des chimistes qui admettent que, dans le SO_4Cu à $5H_2O$, les quatre premières molécules d'eau jouent un rôle différent de la dernière. Les anomalies, présentées par les intensités variables des deux maxima des bandes doubles, restent à préciser.

Pour les deux lames de *Gypse* (*fig.* 14, 15 et 16) que nous avons examinées, il semble que nous pouvons attribuer en propre à l'eau les bandes suivantes :

Combinaisons d'ordre 3..........	0,90-0,95	0,99-1,01
» » 2..........	1,41-1,46	1,50
» » 3 avec ν_R..	1,72-1,74	–
» » 2 » ν_2..	1,89-1,92	1,99

On peut y ajouter le maximum vers 1,16-1,18 μ pour la lame g_1 (combinaisons d'ordre 3 avec ν_2) auquel correspond celui de 1,20-1,23 pour la lame e_1, et la bande de 1,34 μ qui apparaît seulement sur cette deuxième lamelle (combinaisons d'ordre 3 avec ν_R). Les deux maxima restants, vers 1,07-1,60 μ pour les deux lames, et 1,25-1,28 μ pour la lame g_1 seulement, nous paraissent explicables par des combinaisons de fréquence propres à l'eau et de fréquences caractérisant l'ion SO_4.

Nous admettrons, avec J. Cabannes et R. Aynard : 1° qu'à la température ordinaire, les oscillations des diverses molécules d'eau dans le cristal ne sont pas incohérentes; 2° qu'il existe un couplage suffisant pour les coordonner; 3° que la symétrie de l'édifice détermine le mouvement des molécules, contenues dans la plus petite maille, à partir du mouvement de l'une d'elle. Dès lors, les oscillations des quatre molécules M_1, M_2, M'_1, M'_2 de la maille, précisées à partir des oscillations ν_1 et ν_3 de la molécule M_1, se trouvent dans le tableau suivant. Dans ce tableau, les lettres σ ou α indiquent que l'oscillation est symétrique ou antisymétrique par rapport au centre i et à l'axe binaire C_2 du cristal :

	Éléments d'itération.		Molécules en mouvement			
	i.	C_2.	M_1.	M_2.	M'_1.	M'_2.
I.....	σ	σ	+	+	+	+
II.....	σ	α	+	—	+	—
III.....	α	σ	+	+	—	—
IV.....	α	α	+	—	—	+

Des quatre oscillations fondamentales possibles, les deux premières apparaissent actives dans la diffusion et les deux dernières dans l'absorption.



Fig. 17. Fig. 18.

Les oscillations du type III auront un moment induit résultant parallèle à l'axe binaire C_2 (*fig.* 17) du cristal, et les oscillations du type IV un moment induit résultant perpendiculaire à cet axe C_2 (*fig.* 18).

D'une façon générale, seront actifs dans l'infrarouge tous les harmoniques ou les combinaisons du type $i(\alpha)$. Soit :

Harmoniques *pairs* :

$$\left.\begin{array}{l} 2n\ \ \mathrm{I} = i(\sigma) \\ 2n\ \mathrm{II} = i(\sigma) \\ 2n\mathrm{III} = i(\sigma) \\ 2n\ \mathrm{IV} = i(\sigma) \end{array}\right\} \text{tous inactifs.}$$

Harmoniques *impairs* :

$$\left.\begin{array}{l} (2n+1)\ \ \mathrm{I} = i(\sigma) \\ (2n+1)\ \mathrm{II} = i(\sigma) \\ (2n+1)\mathrm{III} = i(\alpha) \\ (2n+1)\mathrm{IV} = i(\alpha) \end{array}\right\} \begin{array}{l}\text{comme pour les fondamentaux} \\ \text{III et IV sont actifs.}\end{array}$$

Toutes les combinaisons I, II *sont inactives,* quelque soit leur ordre.

		i.	C_2.	
Combin. d'ordre 2.	I.III......	α	σ	actives
	I.IV......	α	α	actives
	II.III......	α	α	actives
	II.IV......	α	σ	actives
	III.IV......	σ	α	inactive
Combin. d'ordre 3.	I.2III.....	σ	σ	inactives
	I.2IV.....	σ	σ	inactives
	II.2III.....	σ	α	inactives
	II.2IV.....	σ	α	inactives
	III.2 I.....	α	σ	actives
	III.2 II.....	α	σ	actives
	IV.2 I.....	α	α	actives
	IV.2 II.....	α	α	actives
	III.2IV.....	α	σ	actives
	IV.2III.....	α	σ	actives
	I. II.III...	α	α	actives
	I.III.IV...	σ	α	inactive
	I.IV. II...	α	σ	active
	II.III.IV...	σ	σ	inactive

Parmi ces oscillations actives dans l'infrarouge, une nouvelle sélection se trouve nécessitée par l'orientation particulière des deux lames étudiées.

Pour la lame g_1. — Seront seules actives les oscillations $C_2(\alpha)$, puisque l'axe C_2 est perpendiculaire à la lame. Ceci donne :

$(2n+1)$IV, I.IV, II.III, IV.2I, IV.2II, I.II.III.

Pour la lame e_1. — Leur activité varie avec la position du plan de polarisation.

1. Axe C_2 parallèle à la vibration; sont actives les oscillations $C_2(\sigma)$:

$(2n+1)$III, I.III, II.IV, III.2I, III.2II, III.2IV, IV.2III.

2. Sont actives toutes les oscillations indiquées comme « actives dans l'absorption ».

3. Axe C_2 perpendiculaire à la vibration, sont actives les oscillations $C_2(\alpha)$,

$(2n+1)$IV, I.IV, II.III, IV.2I, IV.2II, I.II.III.

4. Sont actives toutes les oscillations indiquées comme « actives dans l'absorption ».

Nous allons comparer ces prévisions avec les résultats expérimentaux :

Pour la lame g_1. — Dans la région de 0,95 à 1,16 μ, on prévoit quatre combinaisons d'ordre 3, ce qui représente le nombre de bandes observées.

Dans la région de 1,4-1,5 μ, les deux combinaisons d'ordre 2 qui sont permises, se mesurent correctement.

Vers 1,89 μ, nous ne trouvons, dans tous les cas, qu'une bande, alors que deux combinaisons d'ordre 2, comprenant ν_2, semblent possibles; leurs fréquences doivent être beaucoup plus proches que celles qui font appel seulement à ν_1 et ν_3.

Pour 1,74 μ, on ne peut rien dire, parce qu'on ne sait pas comment se trouve dirigé le moment électrique de la vibration ν_R.

Pour la lame e_1 (*fig.* 16). — Dans la position 1, sur les cinq combinaisons d'ordre 3 prévues, entre 0,90 et 1,20 μ, on n'observe que trois maxima distincts. Par contre, la région de 1,45-1,50 μ donne deux bandes, conformément à la théorie. Pour des raisons que nous ignorons, les combinaisons d'ordre 2 avec ν_2', dans la région vers 1,9 μ, sont dédoublées.

Dans les positions 2 et 4, quoique le nombre des bandes observées soit plus grand que pour les autres positions, il reste, néanmoins, nettement inférieur à ce que la théorie permet de prévoir.

Pour la position 3, les quatre bandes correspondant aux combinaisons d'ordre 3 entre 0,90 et 1,20 μ s'observent exactement. Il en est de même des deux combinaisons d'ordre 2 vers 1,46-1,50 μ.

B. *On remarque, tout d'abord, d'une manière très générale, combien l'emploi de lumière polarisée dans l'étude spectroscopique des cristaux peut apporter de connaissances.* En effet, d'après les variations que l'on obtient dans les spectres relatifs à un même cristal, pour diverses orientations du plan de polarisation, on conçoit que l'on arrive à déduire des renseignements sur la nature et la structure de l'édifice cristallin. Ici, nous nous sommes bornée à étudier les molécules d'eau et les groupements OH, contenus dans nos cristaux, mais la même méthode s'appliquerait avec succès dans nombre d'autres cas.

Les considérations de symétrie suivantes nous ont guidée pour le *placement et l'orientation des molécules* dans nos cristaux.

La molécule d'eau appartient à la symétrie C_{2v}, un axe binaire C_2 compris dans un plan σ_x et un autre plan σ_y perpendiculaire au premier. Les

vibrations de ce modèle angulaire se répartissent, on le sait, d'après les symétries suivantes :

	C_2.	σ_x.	σ_y.	Nombre de vibrations.	Direction du moment induit.
A_1......	+1	+1	+1	2($\nu_1 \nu_2$)	Parallèle
A_2......	+1	—1	—1	0	–
B_1......	—1	—1	+1	0	–
B_2......	—1	+1	—1	1(ν_3)	Perpendiculaire

Toutes les vibrations, tous les harmoniques, toutes les combinaisons sont actives dans l'absorption. Les harmoniques des vibrations ν_1 et ν_2 possèdent tous un moment parallèle à l'axe. Par contre, les *harmoniques impairs de ν_3 donnent lieu à un moment électrique, perpendiculaire à l'axe, et les harmoniques pairs à un moment parallèle.* Ce point apparaît très important dans notre travail, et il ne semble pas qu'on ait suffisamment attiré l'attention à son sujet. Une autre question, dont on ne tient pas généralement assez compte, à notre avis, se rencontre à propos de la résonance possible entre deux vibrations possédant sensiblement la même fréquence. On sait que ν_1 et ν_3 tombent dans des régions voisines, mais l'enchevêtrement des raies de structure fine, que l'on mesure à l'état de vapeur, n'implique pas une résonance, car les symétries de ces vibrations apparaissent comme différentes. En ce qui concerne les harmoniques successifs de ν_1 et ν_3, leurs fréquences se présentent généralement très proches. Il pourra y avoir une *résonance pour tous leurs harmoniques pairs, mais non pour les harmoniques impairs,* ainsi que l'on s'en assure immédiatement d'après le tableau précédent.

Ces considérations de résonance permettent d'expliquer un résultat très général et fort intéressant, qui apparaît sur nos spectres : dans la comparaison des différents harmoniques de l'eau, nous constatons que les positions des deuxième et troisième harmoniques ne sont pas celles que l'on pourrait prévoir dans une série harmonique, même en tenant compte de ce que les vibrations ne se présentent pas comme exactement sinusoïdales. Les déplacements observés s'expliquent en admettant la résonance des harmoniques pairs et la non-résonance des harmoniques impairs.

Avec les notions de symétrie que nous venons d'exposer, il est possible de tenter de placer les molécules d'eau dans les cristaux. Les données du spectre infrarouge peuvent s'utiliser commodément en déterminant la direction correspondant à la variation du moment électrique. En effet, dans une vibration déterminée, le moment électrique vibre dans une direction que l'on connaît à l'avance. Si l'on opère en lumière naturelle, les conclusions sont généralement difficiles à obtenir; mais, avec des radiations polarisées, la projection du moment électrique, ou de sa variation, sur le plan d'incidence peut alors prendre des valeurs très variées. Comme on sait que la variation du moment électrique conditionne l'intensité de chaque bande d'absorption, on en déduit que celle-ci doit éprouver, suivant la direction du plan de polarisation, les changements que nous avons observés et qui servent à justifier le placement des molécules d'eau. Dans cette opération, nous avons tenu le plus grand compte des structures déjà déterminées et des propriétés physiques de nos minéraux, telles qu'elles sont indiquées dans Bragg (*Atomic Structure of Minerals*).

Ce raisonnement se transpose aisément au cas où les cristaux contiennent des oxhydriles. Il n'existe alors qu'une seule direction possible de vibration, et le problème se trouve considérablement simplifié.

C'est ainsi que, pour la *Brucite*, notre lame clivée perpendiculairement à l'axe ne donne pas lieu à la bande de 1,40 μ, parce que, dans ces conditions, les variations du moment électrique possèdent une projection nulle sur la direction d'observation. En inclinant l'échantillon, on observe une absorption et, avec une lame taillée parallèlement à l'axe sénaire, l'absorption apparaît encore plus intense. On en conclut avec Yeou-Ta que la direction de la liaison OH coïncide avec l'axe sénaire.

Nous avons utilisé cette méthode pour les molécules d'eau, mais il ne faut pas se dissimuler que nos essais ne constituent qu'une première approximation. Pour ne pas allonger notre exposé, nous nous bornerons à deux exemples : la heulandite et le gypse, étant bien entendu que nos conclusions ne sont pas à considérer comme définitives, mais représentent plutôt des suggestions.

Heulandite. — Reportons-nous aux spectres de la Heulandite (*fig.* 3). L'analogie des courbes 1 et 4, quant à l'intensité de transmission et la position des bandes d'absorption, suggère qu'avec une rotation de 135°, on retrouve exactement les mêmes dispositions et les mêmes liaisons des molécules d'eau, ou, tout au moins, que le moment induit, résultant de leur vibrations simultanées, donne des projections égales sur un axe représenté en 1 et 4 par la direction de la vibration incidente. Si l'on a eu soin de placer la lame de façon qu'en ces positions la vibration reste rectiligne lors de son passage à travers la lame, on peut dire que ce moment est symétrique par rapport à cet axe.

La courbe 2, par son aplatissement et la variation en position des maxima, nous révèle un saut brusque dans la structure par rapport à ce qu'elle apparaît en 1, et la courbe 3 annonce une situation intermédiaire entre 1 et 2.

La structure de la Heulandite n'a pas encore été faite. On ignore, en particulier, la place des molécules d'eau. L'axe *b* se raccourcit de 10 pour 100, lors de la déshydratation de ce cristal, tandis que les axes *a* et *c* conservent une longueur constante.

Les minéralogistes en concluent que les molécules d'eau et les cations, auxquels elles sont liées, doivent servir de lien aux plans de clivage g_1.

Cette remarque permet d'admettre que *toutes les molécules d'eau sont situées dans un même plan, qui ne peut être oblique par rapport à l'axe b.*

Supposons leur axe dirigé suivant b : les vibrations ν_1 et ν_2 provoquent une variation de moment parallèle à l'axe; donc, que les molécules soient couplées ou non, le moment résultat n'aura jamais de projection sur le plan d'incidence g_1, et les variations importantes des maxima en longueurs d'onde, avec la rotation du plan de polarisation, restent inexplicables. Cette hypothèse est donc à éliminer.

L'un des traits de valence ne peut pas être dirigé suivant b : dans cette position, la projection des moments induits au cours des vibrations ν_1 et ν_3 serait la même pour toutes les directions du plan g_1, et l'on n'explique pas les variations des maxima en intensité.

Une bonne solution consiste donc à placer le *plan des molécules d'eau parallèlement à* g_1.

Dans notre *Diplôme d'Etudes supérieures*, Paris, 1946, nous avons utilisé la même méthode pour situer les molécules d'eau dans le cas de l'Analcime et de la Muscovite. Il serait trop long de le reproduire ici.

Contrairement à la Heulandite, la structure du *Gypse* est assez bien connue, et ce minéral a déjà fait l'objet de nombreuses études. Cependant, si l'attribution approximative des bandes aux modes de vibration se fait aisément, comme nous l'avons vu, il en est tout autrement de l'interprétation des résultats. La structure donnée par d'autres auteurs, en effet, ne nous semble pas les expliquer. Nous allons voir comment nos déterminations conduisent à les modifier.

D'après Wooster, les molécules d'eau, dans le gypse, ne sont pas directement liées entre elles, et l'on peut considérer comme négligeables leurs actions mutuelles. On se représente, d'autre part, le cristal comme formé de couches d'ions, planes et parallèles à la direction 010, cimentées les unes aux autres par les molécules d'eau; la perfection du clivage 010, dans le gypse, révèle la faible liaison de ces molécules avec les couches d'ions voisines. Wooster enseigne aussi que l'atome d'oxygène O d'une molécule H_2O est lié aux atomes d'oxygène les plus proches O′ et O″ des ions SO_4 voisins. Si l'on admet, avec J. Cabannes et R. Aynard, que les deux atomes d'hydrogène de la molécule d'eau se trouvent sur les traits de valence OO′ et OO″, dont l'angle est d'environ 108°, l'angle plan OO′O″ avec le clivage fibreux du gypse (qui est de 11°) représente aussi l'angle de la molécule d'eau avec ce clivage. Si, en première approximation, on suppose que le plan de la molécule d'eau coïncide avec celui du clivage fibreux — un des traits de valence se trouvant dirigé suivant l'axe binaire et l'autre perpendiculairement à cette direction — lorsque la trace du clivage fibreux sur la lame g_1 se place parallèlement à la vibration (position 1 de la lame g_1) (*fig.* 16), on prévoit des maxima d'absorption intenses. Au contraire, ceux-ci doivent presque disparaître, quand la trace de ce clivage se trouve perpendiculaire à la vibration incidente (position 2 de la lame g_1) (*fig.* 15). Pour les autres positions de la lame g_1, symétriques par rapport au clivage fibreux, on devrait trouver des résultats identiques (*fig.* 14).

Nos spectres ne confirment pas ces prévisions, trois explications principales restent possibles :

1° ou bien l'angle du clivage fibreux avec le plan des molécules d'eau est supérieur à 11°;

2° ou bien l'angle de 11°, quoique faible, suffit à faire apparaître une composante du moment électrique, dont la variation se conjugue avec une forte absorption;

3° ou bien la formation de lumière elliptique introduit une composante qui fait apparaître les bandes non prévues.

Nos spectres donnent lieu à d'autres particularités intéressantes (par exemple les dédoublements) que nous avons signalées : nous les interpréterons dans un travail ultérieur.

V. — CONCLUSIONS.

Si nous n'arrivons pas toujours à des interprétations univoques, notre travail met en évidence, une fois de plus, la richesse des possibilités présentées par l'étude de l'infrarouge avec des radiations polarisées.

Cette technique permet de compléter les indications fournies par les rayons X et l'analyse chimique ordinaire. L'une et l'autre, en effet, indiquent l'existence d'atomes déterminés, mais conduisent parfois difficilement à trouver les liaisons réelles entre ces atomes.

Pour avoir des spectres facilement interprétables, il faudrait, outre les précautions que nous avons prises, choisir des cristaux possédant une faible dispersion des axes optiques (phénomène que nous avons complètement négligé) et éviter la lumière elliptique.

Les cristaux des systèmes terbinaires remplissent la première condition. Parmi les autres systèmes biaxes, certains cristaux présentent une faible dispersion des axes optiques; pour les autres, il conviendrait de la mesurer dans la région explorée et en tenir compte dans le dépouillement des spectres, ou imaginer une méthode de mesure qui éviterait d'avoir à la considérer.

L'élimination de la lumière elliptique présente moins de difficultés. Au lieu de poursuivre une étude

systématique des cristaux, pour plusieurs positions faisant entre elles un angle de x degrés, il faudrait adapter la direction des vibrations incidentes à la symétrie cristalline. On y arriverait en étudiant la transmission des lamelles pour les positions du plan de polarisation correspondant à leurs directions privilégiées qui transmettent la lumière sans en changer la nature. A ce moment, il serait permis de raisonner sur des vibrations rectilignes alors que, dans la technique que nous avons adoptée pour plus de facilité, on ne se trouve pas sûrement à l'abri de la formation de lumière elliptique.

Ce travail a été fait au Laboratoire des Recherches physiques à la Sorbonne, sous la haute direction de M. Cabannes, que je prie d'agréer mes sincères remercîments; je suis heureux d'exprimer toute ma gratitude à M. Lecomte, pour l'intérêt constant qu'il nous a accordé et l'atmosphère de sympathique camaraderie qu'il fait régner sur son équipe.

Manuscrit reçu le 15 novembre 1946.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] J. Kœnigsberger, *Ann. der Physik.*, 1897, **61**, p. 687-704. — E. Merrit, *ibid.*, 1895, **56**, p. 49-64. — E. Carvallo, *C. R. Acad. Sc.*, 1895, **120**, p. 415-416. — E. Gœns, *Z. für Physik*, 1921, **5**, p. 12-28. — O. Reinkober, *Ann. der Physik*, 1911, **34**, p. 343-372.

[6] W. W. Coblentz, Investigations of Infrared spectra. *Publ. Carnegie Inst.*, nos **35**, **65** et **97**.

[7] W. Lyon et E. Kinsey, *Phys. Rev.*, 1942, **61**, p. 482-489.

[8] J.-W. Ellis et J. Bath, *Phys. Rev.*, 1939, **55**, p. 1098-1099.

[9] L. Passerini, *Gaz. Chem. ital.*, 1935, **65**, p. 534-542.

[10] F. Matossi et O. Bronder, *Z. für Physik*, 1938, **111**, p. 1-17.

[11] Yeou Ta, *C. R. Acad. Sc.*, 1940, **211**, p. 467-468, et 1939, **209**, p. 990-992.

[12] J. W. Ellis et J. Bath, *J. chem. Phys.*, 1938, **6**, p. 221-222, et 1939, **7**, p. 862-868.

[13] J. Valaseck, *Phys. Rev.*, 1934, **45**, p. 654.

[14] E. K. Plyler, *Phys. Rev.*, 1926, **28**, p. 284-291.

[15] A. E. Van Arkel et C. P. Fritzius, *Recueil Trav. chim., Pays-Bas*, 1931, **50**, p. 1035-1045.

[16] J. W. Ellis, *Phys. Rev.*, 1931, **38**, p. 693-698.

[17] J. Cabannes et R. Aynard, *J. de Physique*, 1942, **3**, p. 137-145.

LA NOTION DE CENTRE DE GRAVITÉ EN MÉCANIQUE ONDULATOIRE RELATIVISTE

Par M. SERGE SLANSKY.
Institut Henri-Poincaré, Paris.

Sommaire. — Le théorème de l'impulsion, qui peut servir à caractériser le centre de gravité en mécanique classique, reste vrai en mécanique ondulatoire, même si l'on ne suppose plus aucune relation entre les masses servant à définir le centre de gravité et les masses dynamiques des corpuscules. En mécanique ondulatoire non relativiste, il est possible d'identifier les deux sortes de masses grâce à une condition de séparation du mouvement du centre de gravité et du mouvement relatif. En mécanique ondulatoire relativiste, cette condition ne s'applique plus, mais on peut en énoncer une autre en attribuant au centre de gravité une coordonnée de temps. La considération du centre de gravité d'espace-temps d'un système de corpuscules de spin $^1/_2$ permet de retrouver simplement l'ensemble des équations d'une particule de spin supérieur, et d'expliquer certaines difficultés rencontrées dans la définition d'une densité de probabilité de présence pour des particules comme le photon.

1. Le centre de gravité et le théorème de l'impulsion. — Le centre de gravité d'un système de corpuscules de coordonnées x_i, y_i, z_i, et de masses m_i ($i = 1, 2, \dots, N$), a pour coordonnées

$$X = \sum \frac{m_i x_i}{M}, \quad Y = \sum \frac{m_i y_i}{M}, \quad Z = \sum \frac{m_i z_i}{M} \qquad (1)$$

en posant

$$\Sigma m_i = M.$$

En mécanique classique, la propriété essentielle du centre de gravité résulte du théorème de l'impulsion : *Si on lui attribue une masse égale à la masse totale du système, le centre de gravité possède une quantité de mouvement égale à la quantité de mouvement totale du système.*

Il en résulte notamment que dans le cas d'un système isolé, c'est-à-dire en l'absence de forces extérieures, le centre de gravité a une accélération nulle.

Cette propriété du centre de gravité se retrouve en mécanique ondulatoire. Si l'on considère un système de corpuscules et si au lieu des coordonnées x_i, y_i, z_i des différents corpuscules, on emploie pour représenter le système les coordonnées X, Y, Z du centre de gravité, et les coordonnées relatives

$$\xi_i = x_i - X, \quad \eta_i = y_i - Y, \quad \zeta_i = z_i - Z, \qquad (2)$$

on démontre facilement que l'on a les relations opératorielles

$$\frac{\partial}{\partial X} = \sum \frac{\partial}{\partial x_i}, \dots \qquad (3)$$

L'opérateur correspondant à la quantité de mouvement $\mathbf{p}_i$ du i^{ieme} corpuscule ayant pour composantes

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x_i}, \quad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y_i}, \quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z_i},$$

on est naturellement amené à appeler quantité de mouvement du centre de gravité l'opérateur $\mathbf{P}$ de composantes

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial X}, \quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Y}, \quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Z}.$$

Nous pouvons alors écrire, comme en mécanique classique

$$\mathbf{P} = \sum \mathbf{p}_i. \qquad (4)$$

Dans le cas d'un système isolé, les interactions ne dépendant que des coordonnées relatives commutent avec $\mathbf{P}$, par suite la quantité de mouvement du centre de gravité est une intégrale première, donc a une valeur moyenne constante (accélération nulle.)

En mécanique classique, le théorème de l'impulsion admet une réciproque. Considérons un système de corpuscules de masses m_i, et cherchons à lui attacher un point G jouissant des deux propriétés suivantes :

1° G est un centre de moyennes distances des points représentatifs des différents corpuscules, obtenu en affectant ces points de certains coefficients μ_i;

2° En lui attribuant une masse convenable, il a une quantité de mouvement égale à la quantité de mouvement totale du système.

En posant

$$\mu_i = \lambda_i \sum \mu_i,$$

il faut trouver un nombre K tel que

$$\sum m_i \frac{dx_i}{dt} = K \sum \lambda_i \frac{dx_i}{dt},$$

quelles que soient les fonctions $x_i(t)$, ce qui n'est

possible que si

$$\lambda_i = \frac{m_i}{M}.$$

Donc le point G ainsi défini, n'est autre que le centre de gravité. En mécanique ondulatoire, il n'en est plus de même. En effet, la masse du corpuscule ne figure pas explicitement dans l'expression de l'opérateur quantité de mouvement. Comme le calcul de la quantité de mouvement du centre de gravité se fait simplement par la méthode du changement de variables, sans faire intervenir la forme de l'équation d'ondes, la relation (4) ne suppose pas que les quantités m_i qui figurent dans l'expression (1) des coordonnées du centre de gravité sont effectivement les masses dynamiques des corpuscules. La relation (4) ne contenant pas les m_i serait encore valable si on les remplaçait par des coefficients μ_i quelconques.

Ceci montre que, lorsqu'on écrit l'expression des coordonnées X, Y, Z du centre de gravité en fonction de celles des corpuscules, on n'est nullement certain *a priori* que

$$-\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial X}, \quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Y}, \quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial Z},$$

puissent représenter la quantité de mouvement d'un corpuscule qui serait placé en ce point. Par passage aux valeurs moyennes et application du théorème d'Ehrenfest, on peut vérifier que ces opérateurs peuvent effectivement représenter une quantité de mouvement au sens classique, à condition que les masses qui servent à définir le centre de gravité soient précisément les masses (au sens dynamique) des corpuscules du système. Cette propriété pourrait fournir un moyen de caractériser le centre de gravité d'un système, mais nous voulons chercher à le faire autrement, en évitant autant que possible de faire appel à la correspondance avec la mécanique classique.

Pour établir une relation entre les propriétés du centre de gravité et les masses, nous devrons tenir compte de la forme de l'équation d'ondes du système, ce qui nous donne deux cas à considérer, suivant que nous sommes en mécanique ondulatoire non relativiste (hamiltonien fonction quadratique des $\mathbf{p}_i$) ou relativiste (hamiltonien linéaire par rapport aux $\mathbf{p}_i$).

2. Cas non relativiste. Condition de séparation. — En mécanique ondulatoire non relativiste, l'équation d'ondes d'un système de corpuscules est (en l'absence de champ extérieur)

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial t} = \left[\sum \frac{p_i^2}{2m_i} + \sum V_{ij}(r_{ij})\right]\psi = H\psi \quad (5)$$

(r_{ij} étant la distance des corpuscules i et j.)

Si l'on prend comme nouvelles variables les coordonnées X, Y, Z du centre de gravité et les coordonnées relatives ξ_i, η_i, ζ_i, en désignant par ϖ_i l'opérateur quantité de mouvement relative du $i^{ème}$ corpuscule, défini par ses composantes

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \xi_i}, \quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \eta_i}, \quad -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \zeta_i},$$

on montre (1) qu'on peut écrire les relations

$$\mathbf{p}_i = \frac{m_i}{M}\mathbf{P} + \vec{\varpi}_i, \quad (6)$$

$$\sum \frac{1}{2m_i}\mathbf{p}_i^2 = \frac{1}{2M}\mathbf{P}^2 + \sum \frac{1}{2m_i}\varpi_i^2. \quad (7)$$

Par suite, l'hamiltonien H se décompose en deux termes, dont le premier $H_G = \frac{1}{2M}\mathbf{P}^2$ est l'hamiltonien d'un corpuscule de masse M situé au centre de gravité, le second $H_r = \sum \frac{1}{2m_i}\varpi_i^2 + \sum V_{ij}$ ne contenant que les opérateurs attachés au mouvement relatif. Ce résultat suppose essentiellement que les m_i qui figurent dans l'expression (1) des coordonnées X, Y, Z sont effectivement les masses des corpuscules. Si on les remplace par des coefficients μ_i différents, il s'introduit dans H des termes en $\mathbf{P}\varpi_i$. Nous pouvons donc dire qu'en mécanique ondulatoire *non relativiste*, le centre de gravité d'un système est caractérisé par la *condition de séparation* (2) : *En l'absence de champ extérieur, l'hamiltonien du système se décompose en une somme de deux termes dont l'un ne contient que les opérateurs attachés au centre de gravité et l'autre que ceux attachés au mouvement relatif.*

Lorsque cette condition est réalisée (ce qui peut aussi avoir lieu dans certains cas en présence d'un champ extérieur) l'équation d'ondes du système admet des solutions de la forme

$$\Psi(x_i, y_i, z_i, t) = \psi_G(X, Y, Z, t)\,\psi_r(\xi_i, \eta_i, \zeta_i, t), \quad (8)$$

ψ_G et ψ_r étant respectivement des solutions de

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_G = H_G\psi_G, \quad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}\psi_r = H_r\psi_r. \quad (9)$$

Il est donc possible de séparer le mouvement du centre de gravité du mouvement relatif.

3. Cas de la mécanique ondulatoire relativiste. — En mécanique ondulatoire relativiste, on ne sait pas, en général, séparer le mouvement du centre de gravité du mouvement relatif. Un corpuscule est représenté par une fonction d'ondes ψ ayant un certain nombre de composantes ψ_j (quatre pour un électron) et l'hamiltonien est une fonction linéaire de $\mathbf{p}$. Sa partie « cinétique » peut se mettre sous la forme $\mathbf{v}.\mathbf{p}$, les composantes de $\mathbf{v}$ étant des

(1) J. L. Destouhes, *J. de Physique*, juillet 1934, **5**, **7**, p. 324.

(2) *C. R. Acad. Sc.*, 1945, **220**, p. 492.

opérateurs agissant sur les indices j de ψ (pour un électron, on peut les représenter par les matrices α de Dirac). Pour un système de N corpuscules, on aura une fonction d'ondes dont les composantes comportent N indices, soit Ψ_{jk} .... La partie cinétique de l'hamiltonien sera de la forme $\Sigma \mathbf{v}_i \mathbf{p}_i$, $\mathbf{v}_i$ agissant seulement sur le $i^{\text{ème}}$ indice de Ψ. On pourra bien mettre cette expression sous la forme

$$\mathbf{V}.\mathbf{P} + \sum \mathbf{v}_i^{(r)} \vec{\varpi}_i,$$

mais $\mathbf{V}$ et les $\mathbf{w}_i^{(r)}$ étant formés par des combinaisons des mêmes opérateurs $\mathbf{V}_i$, on n'aura pas réalisé la décomposition de l'hamiltonien du système en deux parties indépendantes. La condition par laquelle nous avons pu caractériser le centre de gravité en mécanique ondulatoire non relativiste ne s'applique donc plus dans le cas relativiste. La notion de centre de gravité n'a plus un sens aussi bien défini que dans le cas non relativiste. On peut cependant convenir d'appeler quantité de mouvement du centre de gravité la quantité de mouvement totale du système.

4. Centre de gravité dans l'espace-temps. Fusion d'un système. — La définition habituelle du centre de gravité a l'inconvénient de ne pas être invariante pour les transformations de Lorentz. Pour conserver l'invariance, nous allons considérer un point d'espace-temps qui est invariant pour les transformations de Lorentz et qui se réduit au centre de gravité au sens habituel dans le cas de la simultanéité.

Considérons dans l'espace-temps un point G de coordonnées X, Y, Z, T, défini comme le centre de moyennes distances des points (x_i, y_i, z_i, t_i) représentant les différents corpuscules affectés de certains coefficients μ_i, et cherchons si, en donnant des valeurs convenables aux μ_i, il est possible de considérer dans certains cas que le système est équivalent, globalement, à une sorte de corpuscule représenté par le point G.

Nous nous contenterons de considérer un système formé de corpuscules de spin $\frac{1}{2}$, mais ce cas est assez général si l'on admet que les corpuscules de spin $\frac{1}{2}$ sont les seuls qui soient des corpuscules élémentaires, ceux de spin supérieur étant des particules complexes (ceci résulte de la thèse de M. Murard).

Considérons un système de corpuscules de spin $\frac{1}{2}$ que, pour simplifier, nous supposerons sans interaction, et écrivons les équations d'ondes avec un temps t_i distinct pour chacun des corpuscules

$$\frac{\partial}{\partial t_j} \Psi(t_1, \ldots, t_N) = \left[\alpha_1^{(j)} \frac{\partial}{\partial x_j} + \alpha_2^{(j)} \frac{\partial}{\partial y_j} + \alpha_3^{(j)} \frac{\partial}{\partial z_j} + \frac{2\pi i}{h} m_j c \alpha_4^{(j)}\right] \Psi. \quad (10)$$

Posons

$$\left.\begin{aligned} X &= \frac{\Sigma \mu_i x_i}{\Sigma \mu_i}, & Y &= \frac{\Sigma \mu_i y_i}{\Sigma \mu_i}, \\ Z &= \frac{\Sigma \mu_i z_i}{\Sigma \mu_i}, & T &= \frac{\Sigma \mu_i t_i}{\Sigma \mu_i} \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

et cherchons à déterminer les coefficients μ_i par la condition suivante, que nous appellerons *condition de fusion. Les équations d'ondes* (10) *du système admettent des solutions ne dépendant des coordonnées d'espace-temps des corpuscules que par l'intermédiaire de* X, Y, Z, T.

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, t_1, \ldots, x_N, y_N, z_N, t_N) = \Phi(X, Y, Z, T). \quad (12)$$

Des relations (11) nous déduisons, en posant

$$\mu_i = \lambda_i \sum \mu_i, \quad (13)$$

les relations

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x_j} = \lambda_j \frac{\partial \Phi}{\partial X}, \quad \ldots, \quad \frac{\partial \Psi}{\partial t_j} = \lambda_j \frac{\partial \Phi}{\partial T}. \quad (14)$$

Comme Ψ doit être une solution de (10), nous devons avoir

$$\frac{\partial}{\partial T} \Phi = \left[\alpha_1^{(j)} \frac{\partial}{\partial Y} + \alpha_2^{(j)} \frac{\partial}{\partial Y} + \alpha_3^{(j)} \frac{\partial}{\partial Z} + \frac{2\pi i}{h} \frac{m_j c}{\lambda_j} \alpha_4^{(j)}\right] \cdot \Phi \quad (15)$$

Considérons deux des équations du système (15), par exemple les deux premières. Nous pouvons les mettre sous la forme

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial T} \Phi = \Bigg[& \frac{\alpha_1^{(1)} + \alpha_1^{(2)}}{2} \frac{\partial}{\partial X} \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + \frac{2\pi i c}{h} \left(\frac{m_1}{2\lambda_1} \alpha_4^{(1)} + \frac{m_2}{2\lambda_2} \alpha_4^{(2)}\right)\Bigg] \Phi, \\ 0 = \Bigg[& \frac{\alpha_1^{(1)} - \alpha_1^{(2)}}{2} \frac{\partial}{\partial X} \\ & + \ldots\ldots\ldots\ldots \\ & + \frac{2\pi i c}{h} \left(\frac{m_1}{2\lambda_1} \alpha_4^{(1)} - \frac{m_2}{2\lambda_2} \alpha_4^{(2)}\right)\Bigg] \Phi. \end{aligned}\right\} \quad (16)$$

En dérivant la seconde équation par rapport à T et en tenant compte de la première, nous obtenons

$$\left[\left(\frac{m_1}{\lambda_1}\right)^2 - \left(\frac{m_2}{\lambda_2}\right)^2\right] \Phi = 0. \quad (17)$$

Nous n'avons donc de solutions (non nulles) que si

$$\frac{\mu_1}{m_1} = \pm \frac{\mu_2}{m_2}. \quad (18)$$

En répétant ce calcul pour toutes les paires de corpuscules, nous voyons que les coefficients μ_i sont proportionnels aux m_i, en valeur absolue.

On appelle *système fondu* ([3]) un système représentable par un seul point, et l'on admet généralement que ce point doit être le centre de gravité

([3]) J. L. Destouches, *J. de Physique*, **7**, n° **10**, p. 429.

des constituants du système, mais pour éviter d'avoir à préciser si les masses qui interviennent dans la définition du centre de gravité sont bien les masses au repos des corpuscules, on suppose souvent que les divers constituants du système ont des positions très voisines, ce qui permet de confondre pratiquement le centre de gravité avec n'importe quel centre de moyennes distances. D'après les résultats que nous avons obtenus en nous plaçant dans l'espace-temps, nous voyons que, *si l'on ne considère que des masses positives, les masses qui doivent intervenir dans la définition du centre de gravité sont les masses au repos des corpuscules.*

Le double signe qui apparaît dans la relation (18) paraît lié à la forme des équations de Dirac, qui pourraient aussi s'appliquer à des corpuscules de masse négative. Pour le moment, nous laisserons de côté le cas où l'on affecterait certains corpuscules de masses négatives, nous réservant de l'examiner ultérieurement dans une étude plus approfondie des systèmes.

5. **Les équations de la particule de spin** 1. — En faisant

$$\mu_1 = m_1 \quad \text{et} \quad \mu_2 = m_2, \qquad \text{d'où} \quad \lambda_1 = \frac{m_1}{M}, \quad \mu_2 = \frac{m_2}{M},$$

les équations (16) représentent l'ensemble des équations d'ondes de la particule de spin total maximum 1 et de masse $M = m_1 + m_2$, telles qu'on les obtient par exemple, dans la théorie du photon (on retrouve les notations de M. Louis de Broglie [4] en remplaçant $\alpha_k^{(1)}$ par $\mathcal{A}_k$ et $\alpha_k^{(2)}$ par $\mathcal{B}_k$). Ce résultat confirme l'idée bien connue selon laquelle le photon serait une particule complexe représentée par le centre de gravité de ses constituants [5]. Notons que pour obtenir les équations de la particule de spin $\frac{1}{2}$ par la méthode habituelle de fusion de deux corpuscules de spin 1, on part habituellement de deux corpuscules élémentaires de même masse, alors qu'ici nous n'avons nul besoin de faire une telle hypothèse, les équations obtenues sous la forme (15) ou (16) ne dépendant que de la masse totale.

Il est possible d'obtenir les équations de la particule de spin 1 à partir du centre de gravité de deux corpuscules de spin $\frac{1}{2}$ par d'autres méthodes qui ne font intervenir au départ qu'un seul temps pour les deux corpuscules, par exemple celle de M. R. Murard [6]. Remarquons toutefois que le point considéré par M. Murard n'est pas exactement le centre de gravité dans le cas de masses différentes, mais peut être pratiquement confondu avec lui si l'on suppose les corpuscules très voisins. En outre, les équations obtenues se divisent en une « équation d'évolution » correspondant à la première des équations (16) et une « équation de condition » correspondant à la seconde de ces équations, et s'obtiennent séparément, la première à partir de l'équation d'ondes (unique) du système, la seconde à partir de considérations d'invariance relativiste résultant d'une certaine généralisation de la transformation de Lorentz. Dans la méthode développée ici, nous obtenons l'ensemble des équations de la particule sous la forme complètement symétrique (15) que nous pouvons ensuite ramener à la forme (16) ou à une autre. Nous aurions pu, au départ, remplacer les équations (10) du système par des combinaisons linéaires de ces équations pour avoir directement les équations (16), mais dans tous les cas les deux équations obtenues se présentent comme jouant un rôle symétrique.

Dans le cas général où l'on a un système de N corpuscules, les équations (15) du centre de gravité s'identifient avec les équations de la particule de spin total maximum $N/2$, telles qu'elles s'obtiennent par la méthode ordinaire de fusion, la masse de la particule étant la somme des masses de ses constituants, que ces masses soient égales ou différentes.

6. **Interprétation physique de la fusion.** — Un système fondu est souvent considéré comme formé de corpuscules rassemblés en même point. Précisons un peu ce que l'on peut dire de l'état d'un système de corpuscules dont la fonction d'ondes ne dépend que du centre de gravité. En exprimant que la fonction d'ondes Ψ ne dépend des x_i que par l'intermédiaire de $X = \Sigma m_i x_i$, nous obtenons les relations

$$\frac{1}{m_j}\frac{\partial\Psi}{\partial x_j} = \frac{1}{m_k}\frac{\partial\Psi}{\partial x_k} \qquad (j, k = 1, 2, \ldots, N). \qquad (19)$$

Nous avons des relations analogues en remplaçant les x_i par les y_i et les z_i, ce que nous pouvons résumer par

$$\left(\frac{\mathbf{p}_j}{m_j} - \frac{\mathbf{p}_k}{m_k}\right)\Psi = 0 \qquad (j, k = 1, 2, \ldots, N). \qquad (20)$$

Si nous calculons les valeurs moyennes des p_i, nous trouvons

$$\frac{\overline{\mathbf{p}_j}}{m_j} = \frac{\overline{\mathbf{p}_k}}{m_k}. \qquad (21)$$

En valeur moyenne, les quantités de mouvement des différents corpuscules sont proportionnelles à leurs masses, ce qui, au point de vue classique, correspond au cas de corpuscules de même vitesse. Comme l'opérateur correspondant à la « vitesse » d'un corpuscule de Dirac n'a pas exactement les mêmes propriétés que la grandeur que l'on désigne par vitesse en mécanique classique, il serait plus

[4] *Une nouvelle théorie de la lumière*, t. I. (Hermann); *Théorie générale des particules et spin* (Gauthier-Villars, 1943).
[5] J. L. Destouches, *C. R. Acad. Sc.*, 1934, **199**, p. 1594.
[6] *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, p. 1030 et 1075.

exact de dire que *la valeur moyenne de la distance de deux corpuscules varie très peu* (ses variations sont de l'ordre de grandeur des longueurs d'onde associées aux corpuscules). Il ne paraît pas nécessaire de supposer que les corpuscules sont confondus en un même point, mais s'ils le sont à un instant donné, ils restent toujours très voisins.

7. La probabilité de présence d'une particule complexe. — En mécanique ondulatoire *non relativiste*, on peut aisément définir une densité de probabilité de présence pour le centre de gravité d'un système, il suffit pour cela d'appliquer le principe des probabilités totales à toutes les configurations du système correspondant à une même position du centre de gravité. Si nous passons à la mécanique ondulatoire relativiste et si nous cherchons cette fois à définir une densité de probabilité de présence pour le centre de gravité d'espace-temps, les choses se passent différemment. La présence du centre en un point (XYZ) de l'espace à l'instant T peut résulter de la présence des corpuscules en des points (x_i, y_i, z_i) au même instant T ou bien à des instants t_i différents tels que $\Sigma m_i t_i = T$. Nous avons à composer des événements non simultanés, qui peuvent ne pas être incompatibles, et le principe des probabilités totales ne s'applique plus. La détermination d'une densité de probabilité de présence pour le centre de gravité d'espace-temps apparaît donc comme un problème très compliqué, et il n'est pas certain qu'on puisse en trouver une solution simple.

Si l'on considère, comme nous l'avons fait, qu'une particule complexe formée de deux ou plusieurs corpuscules élémentaires est représentée, non par leur centre de gravité au sens ordinaire (c'est-à-dire d'espace), mais leur centre de gravité d'espace-temps, on comprend d'après ces considérations que de grandes difficultés puissent se présenter pour définir une grandeur jouant le rôle de densité de probabilité de présence pour des particules comme le photon. Si l'on arrive à définir une telle grandeur, il n'y a pas de raison, *a priori*, pour qu'elle soit de la même forme que pour un corpuscule élémentaire.

8. Conclusion. — Dans cette étude de la notion de centre de gravité, nous avons cherché à préciser la liaison qui doit exister entre les masses définies comme des coefficients dont on affecte les corpuscules d'un système pour déterminer leur centre de gravité et les masses qui interviennent dans l'équation d'ondes. Le théorème de l'impulsion, avec sa démonstration habituelle, ne suppose aucune relation entre ces deux sortes de masses. En mécanique ondulatoire non relativiste, on peut les identifier par la condition de séparation, ou, ce qui revient au même, avec le théorème de Kœnig sur la force vive. La séparation n'étant pas réalisée en général dans le cas relativiste, nous avons cherché à la réaliser dans le cas particulier où le mouvement relatif s'évanouit. Pour des raisons d'invariance relativiste, nous avons ajouté au centre de gravité une coordonnée de temps, et nous avons montré alors que les masses dont il fallait affecter les corpuscules étaient leurs masses au repos. Nous avons retrouvé le résultat selon lequel le corpuscule de spin 1, ou de spin plus élevé, peut être représenté par le centre de gravité de deux ou plusieurs corpuscules de spin $\frac{1}{2}$, mais la méthode que nous avons employée donne directement l'ensemble des N équations de la particule de spin total $N/2$, alors qu'en considérant le centre de gravité comme un point d'espace, on n'obtient directement qu'une équation d'ondes. Il semble donc plus intéressant de considérer le centre de gravité comme un point d'espace-temps. Pour la commodité des calculs, nous nous sommes servi des équations de corpuscules de spin $\frac{1}{2}$ supposés indépendants pour trouver celles des particules plus complexes. Dans un prochain travail, nous examinerons comment on pourrait tenir compte des interactions entre les constituants d'un système.

Manuscrit reçu le 29 janvier 1947.

UN NOUVEAU MONTAGE POUR L'ANALYSE SPECTRALE QUANTITATIVE

Par M. R. LOCHET.
Assistant de Physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux.

Sommaire. — Le montage proposé fait intervenir simultanément tous les échantillons à analyser. Ce résultat est atteint : 1° Par excitation des électrodes en série; 2° Par un dispositif optique donnant un spectre par source. On obtient ainsi en même temps un accroissement important et de la précision et de la rapidité d'analyse.

Introduction. — L'analyse spectrale quantitative des alliages métalliques est maintenant utilisée concurremment à l'analyse chimique pour le dosage des faibles teneurs, elle est d'ailleurs préférée à cette dernière quand on cherche à obtenir le résultat du dosage dans le minimum de temps. La précision des résultats, mauvaise au début, s'est progressivement améliorée. Les recherches poursuivies dans ce domaine visent à accroître soit la précision, soit la rapidité de la méthode spectrographique [1] : les résultats les plus récents concernent des dispositifs à couronne d'électrodes tournante, des combinaisons flambage-pose simultanés [2], ou des montages optiques spéciaux [3].

Nous allons décrire un montage qui nous semble bien répondre aux conditions de précision et de rapidité recherchées en analyse spectrale.

Principe. — La figure 1 schématise le montage habituellement adopté en analyse spectrale pour

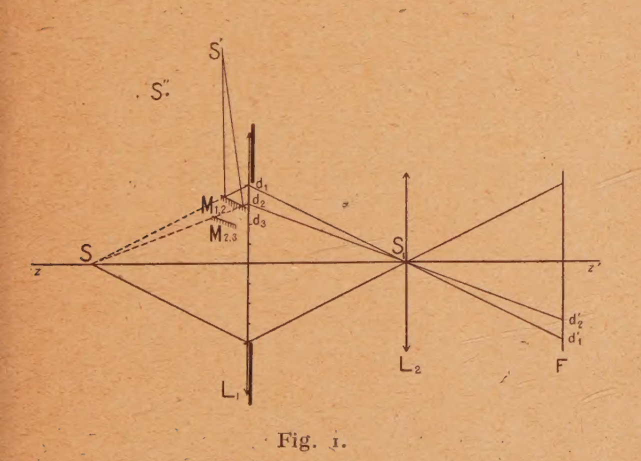


Fig. 1.

éclairer par la source S la fente F du spectrographe dont le collimateur est aligné sur zz', axe optique du système de deux lentilles L_1 L_2 :

L_1 donne de S une image S_1 sur L_2;
L_2 donne du diaphragme de L_1 une image dont le plan contient la fente F.

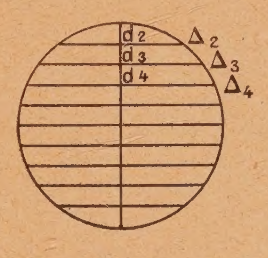


Fig. 2.

Partageons le diaphragme de L_1 (vu de face *fig.* 2) en n segments de cercle de hauteurs égales au moyen de droites Δ_2, Δ_3, Δ_4, ..., de trace, d_2, d_3, d_4, ..., sur la figure 1. Chaque segment tel que $d_1 d_2$ a son conjugué d'_1 d'_2 dans le plan image contenant F.

En regard du segment $d_1 d_2$ plaçons un miroir $M_{1.2}$ orienté de telle façon qu'il donne une image virtuelle S d'une source S'. Nous pouvons alors placer la source réelle en S' sans que rien ne soit changé en $d'_1 d'_2$.

Un miroir $M_{2.3}$ jouera un rôle analogue pour le segment $d_2 d_3$ en donnant d'une autre source S'' une image virtuelle placée de nouveau en S. En définitive, les projections, sur le plan de F des n segments du diaphragme de L_1 correspondront à n sources différentes S', S'', ..., S^n. Chaque segment de fente sera éclairé par une source et une seule (en isolant les différents trajets optiques par des diaphragmes appropriés). L'ensemble des sources se comporte néanmoins comme la source unique S du montage classique couvrant l'ensemble de tous les segments découpés sur L_1.

Le spectrogramme se présente alors comme une juxtaposition en hauteur de n spectres correspondant aux n sources. (En pratique, suivant le type du générateur d'étincelles, on a $n \leq 10$). *Ces dernières*

montées en série sont excitées simultanément (et photographiées en même temps comme on vient de le voir). Le cliché, développé et photométré dans les conditions habituelles, fournit les teneurs cherchées par application de la méthode de l'étalon interne généralement adoptée.

Données pratiques. — Le dispositif de la figure 1 est incommode à réaliser; on pourrait penser à le remplacer par celui de la figure 3 : *n* miroirs

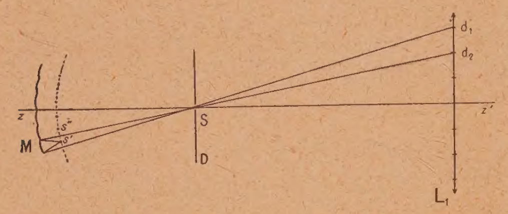


Fig. 3.

sphériques identiques dont les sommets sont régulièrement répartis sur un cercle centré sur S, ancienne source unique donnent de leurs sources respectives une image réelle placée en S, point de concours de leurs axes. Le miroir M par exemple, donne de la source S' une image S qui, par des diaphragmes convenables (D est l'un d'eux) éclaire uniquement le segment $d_1 d_2$ de L_1. La disposition qui va être décrite nous paraît plus simple à réaliser que la précédente.

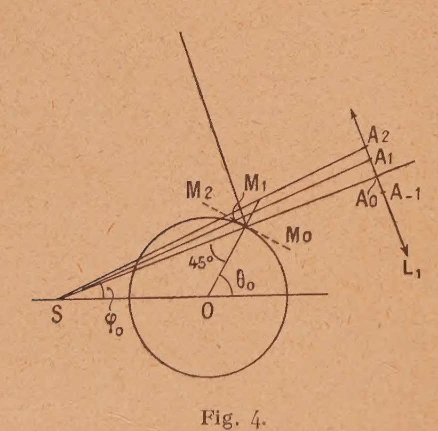


Fig. 4.

Il est commode de disposer les miroirs plans dont nous avons parlé au début autour d'un cylindre de révolution de telle sorte que leur ensemble forme une surface prismatique circonscrite à ce cylindre. La largeur de chacun des miroirs étant petite, on pourra tailler le tout dans un même bloc de verre; une solution théoriquement moins bonne, mais plus simple en pratique, consiste à remplacer la surface prismatique par le cylindre inscrit, chaque tranche du miroir cylindrique comprise entre deux génératrices voisines se comporte alors approximativement, pour le but à atteindre, comme le petit miroir-plan de même largeur, tangent le long de la génératrice moyenne.

Dans la suite, on suppose qu'on utilise un miroir cylindrique; les résultats sont immédiatement applicables au miroir prismatique circonscrit.

Le rayon et la position du miroir sont arbitraires; leur choix est simplement guidé par la position des sources réelles qui doivent être accessibles et suffisamment écartées les unes des autres. Dans l'exemple qui suit, les sources sont toutes situées d'un même côté de *zz'* et leur écartement est sensiblement constant. D'autres dispositions sont évidemment possibles.

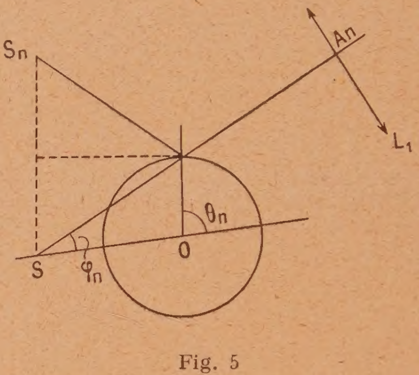


Fig. 5

Sur les figures 4 et 5, faites dans le plan de symétrie du système, S est la source fictive d'où semblent émaner les rayons issus de sources réelles après réflexion.

Ces rayons tombent sur la lentille L_1. O est le centre du cercle de section droite du miroir. L'axe optique SA_0 de L_1 coupe le cercle en M_0; l'angle MO_0S a été choisi égal à 45°; le rayon du miroir est $R = 2{,}5$ cm, la distance $SO = d = 5$ cm, la distance $SA_0 = 8$ cm, le diamètre de L_1 est 1 cm. Les points A_1, A_2, A_3, ..., A_{-1}, A_{-2}, A_{-3}, ..., délimitent sur L_1 les zones réservées à chaque source; les rayons SA_1, SA_2, ..., délimitent sur le miroir, en $M_1 M_2$, les zones correspondantes. Les angles φ_1, φ_2, ..., sont relatifs aux milieux de chacune de ces zones découpées sur la lentille.

On a :

$$\operatorname{tg} \varphi_1 = \frac{0{,}05}{8} = 0{,}00625,$$

$$\operatorname{tg} \varphi_2 = \frac{0{,}15}{8} = 0{,}01875,$$

....

On passe de $\operatorname{tg} \varphi_n$ à $\operatorname{tg} \varphi_{n-1}$ en ajoutant $\frac{0{,}1}{8} = 0{,}01250$.

De tous les angles λ_n ainsi calculés, on déduit

sin φ_n puis sin $(\theta_n - \varphi_n)$ par la relation

$$\sin(\theta_n - \varphi_n) = \frac{d}{R} \sin \varphi_n = 2 \sin \varphi_n,$$

d'où θ_n. La position de la source S_n s'en déduit aussitôt; SS_n fait avec SO l'angle θ_n et

$$SS_n = \rho_n = 2(R + d \cos \theta_n).$$

(Les sources S_n sont situées sur l'homothétique de la podaire du cercle par rapport à S dans l'homothétie de centre S et de rapport 2).

On trouve ainsi pour les valeurs de θ_n et de ρ_n (θ_0 et ρ_0 ne correspondent pas à une source) :

n.	θ_n (°).	ρ_n (cm).	n.	θ_n (°).	ρ_n (cm).
—5.....	54,25	10,81	0.......	65,42	9,11
—4.....	56,51	10,46	1.......	67,1	8,90
—3.....	59,21	10,09	2.......	69,41	8,47
—2.....	61,50	9,71	3.......	72,23	8,02
—1.....	64,24	9,32	4.......	75,13	7,54
			5.......	78,4	7,06

Des diaphragmes convenablement placés sont nécessaires pour que chaque portion de la lentille ne reçoive de rayons que de la source qui lui correspond.

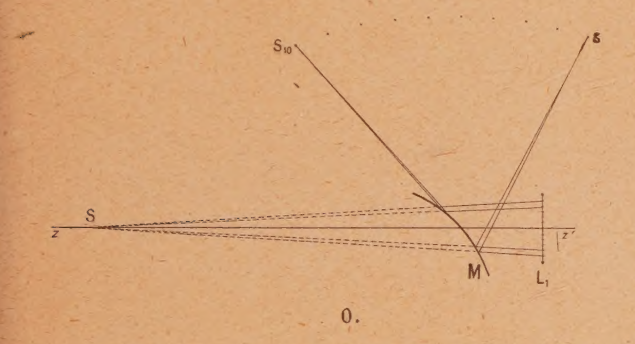


Fig. 6.

La figure 6 représente, simplifiée, la réduction d'une épure exacte correspondant aux déterminations ci-dessus.

Vérification expérimentale. — Le laboratoire ne possédant pas d'installation d'analyse spectrale quantitative, la réalisation complète du dispositif décrit n'a pas été entreprise.

Nous n'en avons pas moins effectué des essais dont les résultats justifient le bien-fondé de la technique proposée. En effet, si la partie optique du montage ne nous semble pas soulever d'objections, il n'en est pas de même pour la partie électrique; nous avons donc vérifié sur une installation extérieure les points suivants :

Régularité générale de la décharge;

Constance des rapports d'intensité des raies spectrales;

Identité de comportement de diverses paires d'électrodes.

Les essais ont été effectués sur une installation d'analyse Zeiss avec spectrographe Qu 24 et générateur d'étincelles Feussner modèle 2. Ils n'ont porté que sur des alliages ferreux.

a. Régularité générale de la décharge. — Un statif à 7 paires d'électrodes (cylindriques, diamètre de la section plane, 3,5 mm) alimenté en série dans les conditions habituelles, tensions 12 000 V, self : 800 000 cm, capacité 3000 cm, s'est comporté de façon tout à fait normale, l'espace entre électrodes étant réduit à 1,2 mm. Les étincelles, suffisamment nourries, jaillissaient régulièrement sur toute la section des électrodes. Au bout de 20 mn de fonctionnement ininterrompu, l'étincelle a tendance à se localiser; ce temps dépasse d'ailleurs largement celui d'une pose avec flambage.

b. Constance des rapports d'intensité des raies spectrales. — Des essais de régularité ont été faits sur des couples de raies utilisés pour le dosage du manganèse. En traçant la courbe temps-différences de noircissement fer-manganèse pour une paire d'électrodes, on constate :

1° Que la dispersion des points représentatifs est la même, que cette paire soit alimentée seule ou en série avec les six autres;

2° Que dans le dernier cas, le régime de stabilité est atteint au bout d'un temps légèrement plus long.

c. Identité de comportement des diverses paires d'électrodes. — L'étude de ce point a été faite sur des spectrogrammes obtenus dans les conditions suivantes :

Statif à 7 paires d'électrodes en série;

Métal : acier STUB rep. 240;

Diamètre des électrodes 3,5 mm, écartement 1,2 mm.

Spectrographe : largeur de fente 0,4 mm [1];

Excitation : V = 12 000 V, C = 3000 cm, L = 800 000 cm;

Décharge préalable : 5 mn; pose : 4 mn.

Ces spectrogrammes comprenaient deux groupes imbriqués de cinq spectres chacun; un groupe, correspondait à la paire d'électrodes extrêmes n° 1, l'autre à la paire centrale n° 4.

La comparaison des deux ensembles de valeurs correspondantes faite sur le rapport des déviations Fe 2880/Mn 2939 n'a conduit à aucune différence systématique. Quelle que soit leur position dans

[1] Fente large mais acceptable pour les paires de raies que nous avons étudiées.

la chaîne, toutes les paires d'électrodes semblent donc se comporter de façon identique en ce qui concerne les rapports d'intensité des raies.

Caractéristiques de la technique proposée. — *Précision des dosages.* — L'alimentation en série par le même générateur et la photographie simultanée des échantillons et des étalons paraît éliminer la plus importante cause d'erreur en analyse spectrale, à savoir l'irrégularité de l'excitation.

Sont éliminées également les erreurs de temps sur le flambage et la pose.

Enfin, la probabilité d'une erreur de manœuvre est bien moindre que dans le cas habituel des électrodes photographiées séparément.

Rapidité d'analyse. — La rapidité d'analyse caractéristique de la méthode spectrographique est considérablement acccrue. Dans le cas courant de 10 paires d'électrodes par exemple, l'enregistrement d'une série de spectres nécessite 70 mn, soit 7′ par paire (mise en place des électrodes, etc. : 1′, flambage : 4′, pose : 2′).

Dans le dispositif du Laboratoire Central de l'Armement où un gain important de rapidité a été obtenu en flambant 3 paires d'électrodes pendant qu'une quatrième est photographiée, l'enregistrement de 10 paires se fait en 26′ (mise en place des électrodes : 2′, premier flambage : 4′, pose 10 fois : 2′).

Dans le dispositif proposé, la prise de vue est terminée en 11′ (mise en place des électrodes-écartement par cale unique : 2′, flambage : 5′, pose : 4′).

Conclusion. — La technique décrite nous paraît devoir contribuer au perfectionnement de l'analyse spectrale, tant en précision qu'en rapidité. Elle ne nécessite aucun remaniement des installations habituelles, l'adjonction d'un miroir unique est compensée par la suppression des compte-poses.

Il serait souhaitable de chercher à combiner ce dispositif avec la remarquable méthode des trois raies de R. Castro [4].

Manuscrit reçu le 1 mars 1947.

BIBLIOGRAPHIE.

[1] H. B. Vincent et R. A. Sawyer, *Spectrochim. Acta*, 1939, **1**, p. 131-136.
[2] Cinquième Congrès du G. A. M. S., janvier 1946, p. 11.
[3] A. Cornu, *C. R. Acad. Sc.*, 1946, **222**, p. 1341-1342.
[4] R. Castro, *Rev. de Métallurgie*, 1942, Mém. **39**, p. 54-60-84-96-112-122.

Le Gérant : Maurice Blondin. 125832 Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins, Paris. — 1947.